N° d'ordre : 161

THÈSES

Présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux

Pour obtenir

Le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Aristide BOY

1ère Thèse- Contribution à l'Etude des propriétés électroniques des carbones prégraphitiques

2ème Thèse- Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 12 Mars 1966, devant la Commission d'Examen

M. CAU, Professeur . . . . . PRÉSIDENT

M. PACAULT, Professeur, Membre Correspondant de l'Institut . } EXAMINATEURS
M. MARCHAND, Professeur . . . . . }

1966

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

N° d'ordre : 161

THÈSES

Présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux

Pour obtenir

Le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Aristide BOY

1ère Thèse- Contribution à l'Etude des propriétés électroniques des carbones prégraphitiques

2ème Thèse- Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 12 Mars 1966, devant la Commission d'Examen

M. CAU, Professeur . . . . . PRÉSIDENT

M. PACAULT, Professeur, Membre Correspondant de l'Institut . } EXAMINATEURS
M. MARCHAND, Professeur . . . . . }

1966

Université
de
BORDEAUX

FACULTE DES SCIENCES

Doyen honoraire M. BRUS

Doyen M. CALAS

Professeurs honoraires

M. DAURE	Recteur honoraire de l'Académie de CAEN
M. KASTLER	Professeur à la Sorbonne
M. QUELET	Professeur à la Sorbonne
M. PISOT	Professeur à la Sorbonne
Mle JOSIEN	Professeur à la Sorbonne

Professeurs

M. DANGEARD	Botanique
M. GENEVOIS	Chimie biologique et Phys. vég.
M. CAU	Physique expérimentale
M. BRUS	Chimie
M. AVEL	Zoologie et physiologie animale
M. ROUSSET	Physique générale
M. ROGER	Mécanique rationnelle
M. WEILL	Anatomie comparée et embryogénie
M. DUFRESNOY	Mathématiques générales
M. LAFON	Physiologie générale
M. BOUNHIOL	Biologie animale
M. SERVANT	Physique
M. CALAS	Chimie organique
M. GAY	Cristallographie et minéralogie
M. PACAULT	Chimie physique
M. SCHOELLER	Géologie
M. DAVID	Biologie végétale
M. COLMEZ	Méthodes mathématiques de la physique
M. CAMBAR	Biologie animale
M. VIGNEAUX	Géologie

M. PANOUSE.....	Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. ARZELIES.....	Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. RIBEREAU-GAYON.....	Oenologie et chimie agricole
M. RISS.....	Mathématiques
M. GUIZONNIER.....	Physique
M. HAGET.....	Zoologie expérimentale
M. SEMIROT.....	Astronomie
M. CHASTEL.....	Physique nucléaire
M. HAGENMULLER.....	Chimie minérale
M. ALLARD.....	Chimie
M. CREAC'H.....	Biologie animale S.P.C.N.
M. LOUDETTE.....	Mécanique physique
M. PATY.....	Chimie
M. BORDES.....	Préhistoire
M. SECHET.....	Botanique
M. LAFARGUE.....	Physique - C.S.U. de PAU -
M. BAGANAS.....	Mathématiques
M. VALENTIN.....	Radioélectricité
M. ENNOUCHI.....	Géologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. EYME.....	Botanique
M. FRAINNET.....	Chimie organique
M. RUAMPS.....	Physique électronique
M. DESCHAMPS.....	Chimie - C.S.U. de PAU -
M. HOARAU.....	Chimie physique
M. LALANDE.....	Chimie appliquée
M. MARCHAND.....	Chimie
M. GOTTIS.....	Géologie dynamique
M. LEMANCEAU.....	Chimie
M. CLASTRE.....	Cristallographie physique
M. BLONDEL.....	Mathématiques
M. SOURRISSEAU.....	Chimie M.P.C. - S.P.C.N.
M. JOUSSOT-DUBIEN.....	Chimie M.P.C. - S.P.C.N.

M. MAYER..... Physique - C.S.U. de PAU -

Mle FAURE-MURET..... Géologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)

Mle LAFFITTE..... Physique M.G.P.

M. ROCH..... Physique

M. LOCHET..... Physique

M. VALADE..... Chimie organique

M. VINDT..... Biologie végétale

M. REGNIER..... Mathématiques

M. DESTRIAU..... Chimie

M. PETIT..... Chimie corpusculaire

M. CLIN..... Géologie

M. BARAUD..... Chimie biologique

M. EMBERGER..... Géologie

M. CARDO..... Psychophysiologie

M. SIMONOFF..... Chimie physique

M. BOTHOREL..... Chimie

M. CHARRU..... Physique M.P.C.

M. LASCOMBE..... Chimie

M. N... ..... Calcul infinitésimal

Maître de conférences honoraire - M. DE PUYMALY

Maîtres de conférence -

M. BONASTRE..... Chimie -C.S.U. de PAU -

M. RIMPAULT..... Physique théorique

M. BARETS..... Biologie animale

M. GROMB..... Chimie - C.S.U. de PAU -

M. METTETAL..... Biologie animale (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M. BELLON..... Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M. HARDY..... Chimie minérale

M. BERTHE..... Mathématiques - C.S.U. de PAU -

Mme VINH MAU	Physique théorique
M. BOUSSEAU	Physique
M. RIBEREAU-GAYON Pascal	Chimie oenologie
M. PINEAU	Chimie minérale (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. DUBOST	Physique - C.S.U. de PAU -
M. DUPUY	Physique - C.S.U. de PAU -
M. MENRATH	Physique
M. LEVEQUE	Géologie approfondie
M. ANDRE	Biologie générale
Mme LEHMANN	Calcul des probabilités
Mle DUTRIEU	Physiologie animale
Mme PETIT	Physique
M. RAULT	Chimie minérale
M. BOUAS-LAURENT	Chimie organique
M. LEHMANN	Mathématiques
M. MATTENET	Mathématiques (C.S.U. de PAU)

Conseiller Administratif - M. LLORENS

A MES MAITRES

Monsieur le Professeur A. PACAULT

Membre Correspondant de l'Institut

Monsieur le Professeur A. MARCHAND

A MA FEMME

A MES PARENTS

AVANT PROPOS

Ce travail a été effectué au département de Chimie-physique de la faculté des Sciences de Bordeaux, sous la direction de Monsieur le Professeur PACAULT. Qu'il me soit permis de lui exprimer ici mon respectueux attachement et ma plus vive reconnaissance pour les encouragements et les conseils dont il n'a cessé de me faire bénéficier.

J'exprime ma plus profonde gratitude à Monsieur le Professeur MARCHAND, pour l'aide précieuse et les conseils bienveillants qu'il nous a toujours prodigués au cours de ce travail.

Monsieur le Professeur CAU a bien voulu présider le jury de cette thèse, je le prie d'agréer mes remerciements les plus respectueux.

Je remercie enfin chaleureusement tous mes camarades, spécialement ceux du groupe de recherches sur les carbones et tous les techniciens du laboratoire pour l'aide amicale qu'ils m'ont accordée.

PREMIERE THESE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES ELECTRONIQUES DES CARBONES PREGRAPHITIQUES

SOMMAIRE

PREMIERE PARTIE

DIAMAGNETISME DES CARBONES PREGRAPHITIQUES

INTRODUCTION

CHAPITRE I - APPAREILS DESTINES AUX TRAITEMENTS THERMIQUES (p. 6)

I - Four à graphitation (p. 6)

II - Pyrolyse de l'anthracène (p. 12)

CHAPITRE II - MESURES MAGNETIQUES

I - Mesure de la susceptibilité moyenne à température ordinaire (p. 15)

II - Mesure de la susceptibilité moyenne à température variable (p. 18)

CHAPITRE III - ETUDE MAGNETIQUE DES COKES DE BRAI (p. 21)

I - Etude cristallographique (p. 22)

II - Susceptibilité moyenne à température ordinaire (p. 25)

III - Variation thermique de la susceptibilité moyenne (p. 31)

IV - Bases théoriques de l'interprétation de la variation thermique de la susceptibilité magnétique des carbones prégraphitiques (p. 33)

V - Application de la théorie du gaz bidimensionnel au magnétisme des cokes de brai (p. 38)

VI - Corrélations (p. 47)

VII - Conclusion (p. 50)

CHAPITRE IV - ETUDE MAGNETIQUE DES CARBONES D'ANTHRACENE DE « BASSE TEMPERATURE »

I - Susceptibilité moyenne à température ordinaire (p. 54)

II - Variation thermique de la susceptibilité moyenne (p. 55)

III - Détermination des composantes diamagnétique et paramagnétique de la susceptibilité (p. 58)

IV - Conclusion (p. 65)

DEUXIEME PARTIE

MODELES DE STRUCTURE ELECTRONIQUE DES CARBONES PREGRAPHITIQUES

INTRODUCTION

CHAPITRE I - STRUCTURE ELECTRONIQUE DES CARBONES PREGRAPHITIQUES (p. 69)

I - Modèle de MROZOWSKI (p. 69)

II - Modèles dérivés du modèle de SLONCZEWSKI et WEISS (p. 71)

A. Structure électronique du graphite (p. 71)

B. Structure électronique des carbones (p. 74)

a) Modèle du graphite turbostratique déficitaire

b) Modèle du carbone turbostratique

III - Modèles bidimensionnels à «masse effective» constante (p. 82)

A. Modèle simple à deux bandes (p. 82)

B. Modèle du gaz bidimensionnel (p. 83)

CHAPITRE II - EXPRESSION THEORIQUE DES PROPRIETES ELECTRONIQUES D'UN GAZ DE PORTEURS DE CHARGE DANS UN SOLIDE. (p. 85)

I - Propriétés magnétiques (p. 85)

A Paramagnétisme (p. 86)

B Diamagnétisme (p. 88)

II - Effet Hall (p. 93)

III - Variation thermique théorique des propriétés électroniques (p. 97)

CHAPITRE III - COMPARAISON DES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET THEORIQUES (p. 117)

I - Modèle du gaz bidimensionnel (p. 118)

II - Modèle S. T. B. (p. 127)

III - Modèle C. T. simplifié (p. 128)
IV - Modèle C. T. (p. 132)
V - Modèle G. T. D. (p. 140)

CONCLUSION

APPENDICES I (p. 147)
II (p. 151)

INTRODUCTION

Sous l'action de la chaleur, en milieu inerte, la plupart des substances organiques se transforment en produits solides en grande partie constitués de la quasi-totalité du carbone contenu dans la substance initiale. Dès 1000°, la teneur en carbone atteind ou dépasse 95 %.

Les produits solides de cette première transformation ou «carbonisation» sont appelés carbones ; ils sont constitués d'empilements irréguliers de plans carbonés assimilables à des molécules aromatiques condensées.

Le comportement de ces carbones lors d'un traitement thermique ultérieur à une température supérieure à 1000°C, permet de les séparer en deux classes distinctes :

- Carbones «tendres» ou graphitables, dont la transformation est progressive et conduit au graphite aux environs de 3000°C.

- Carbones «durs» ou non graphitables, dont l'évolution est lente et limitée jusqu'à 3000°.

Parmi les nombreux travaux ayant pour objet cette transformation progressive de graphitation des carbones «tendres» en graphite polycristallin, l'étude des propriétés électroniques constitue une large part, l'évolution de la structure électronique des carbones étant étroitement liée à leur transformation structurale. Le comportement électronique particulier des carbures aromatiques et du graphite étant dû à l'existence d'électrons π, il en sera de même pour les carbones. L'étude du diamagnétisme de ces derniers apparaît alors comme un moyen d'investigation de choix.

La première partie de ce travail a pour objet l'étude de l'évolution du diamagnétisme des carbones prégraphitiques de 600° à 2650°C dans le but d'en préciser les détails, l'allure générale de cette évolution étant connue. Il paraîtrait, en effet, utile d'examiner l'évolution d'un ensemble homogène de carbones au cours de leur graphitation, la plupart des travaux antérieurs se rapportant toujours à des ensembles de corps assez hétérogènes quant à l'origine et aux traitements subis.

Nous avons pu vérifier que le modèle du « gaz bidimensionnel » de MARCHAND permet d'interpréter parfaitement le diamagnétisme des carbones, quel que soit leur degré de graphitation, mais nous avons constaté qu'il ne pouvait rendre compte avec le même succès des autres propriétés telles que la R.P.E. et l'effet Hall. Un certain nombre de modèles représentatifs de la structure électronique des carbones aux différents stades de la graphitation ont été proposés. Dans la plupart des cas, ils ne permettent d'interpréter qu'une seule propriété électronique.

Dans la seconde partie de ce travail, nous avons donc entrepris, à partir de ces modèles, le calcul théorique des propriétés électroniques les plus étudiées expérimentalement; la comparaison des résultats expérimentaux et théoriques devant nous permettre d'éprouver la validité de chacun de ces modèles et, éventuellement, de définir ceux à partir desquels il sera possible de rendre compte de l'ensemble des propriétés étudiées.

PREMIERE PARTIE

DIAMAGNETISME DES CARBONES PREGRAPHITIQUES

I N T R O D U C T I O N

DIAMAGNETISME DES CARBONES PREGRAPHITIQUES

Jusqu'en 1950, les études magnétiques des carbones prégraphitiques étaient peu nombreuses. Seuls, CORRIEZ (1) et MIWA (2) avaient tenté de relier la susceptibilité au degré de graphitation. Mais à partir de 1950, de nombreuses recherches furent entreprises. PINNICK (3) d'une part et MARCHAND (4), d'autre part ont étudié des carbones d'origines diverses : noirs de carbone et cokes. HONDA et ses collaborateurs (5) ont déterminé jusqu'à 2000°C la courbe représentant l'évolution de la susceptibilité moyenne $\overline{\chi}$ en fonction de la température de traitement du carbone, pour des charbons naturels et plusieurs matières organiques carbonisées. AKAMATU et ses collaborateurs (6) ont également fait une étude magnétique sommaire de la graphitation sur des noirs de carbone, des cokes et diverses matières organiques. BLAYDEN et ses collaborateurs (7) ont effectué un travail similaire sur des charbons naturels, graphites, noirs de carbone et polymères pyrolysés. KIIVE et MROZOWSKI (8) ont mené une étude magnétique détaillée dans le domaine 300-1100°C pour des cokes et des noirs de carbone.

L'ensemble de ces travaux a montré que, si l'on néglige quelques variations de détail liées à la nature du produit de départ et au mode de préparation, l'évolution de la susceptibilité moyenne $\overline{\chi}$ des carbones prégraphitiques au cours de la graphitation peut être schématisée par la courbe de la figure 1, due à HONDA (9), où l'on a porté les valeurs de $\overline{\chi}$ en fonction de la température H.T.T. de traitement du carbone, pour une

durée D constante de traitement.

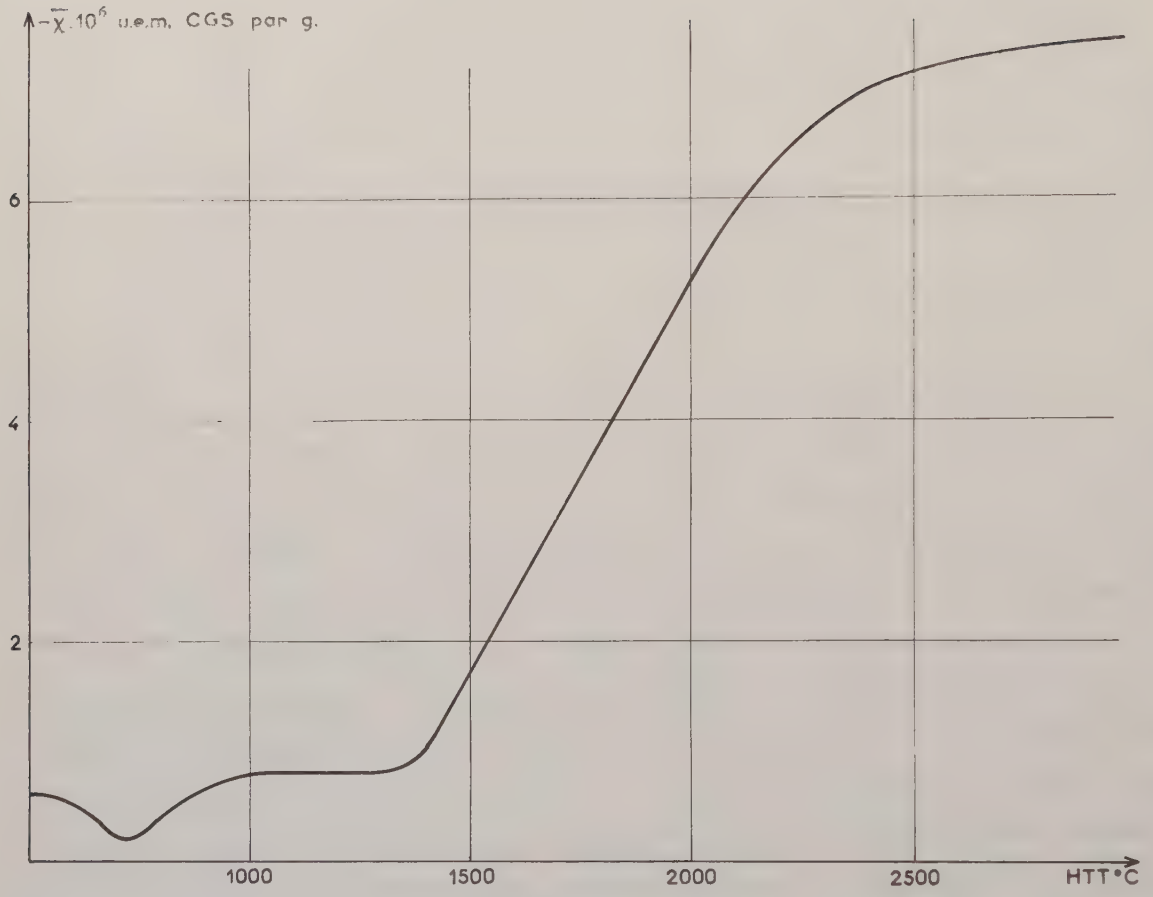


Figure. 1 -

Une interprétation sommaire de cette évolution est possible si l'on considère que la susceptibilité magnétique moyenne $\overline{\chi}$ d'un carbone est la somme de composantes distinctes :

$$\overline{\chi} = \chi_D + \chi_P + \frac{1}{3}\Delta\chi$$

χ_D : susceptibilité diamagnétique des atomes de carbone et des électrons σ assurant les liaisons C-C localisées. (Approximativement isotrope).

χ_P Susceptibilité paramagnétique des électrons σ non appariés (isotrope).

$\Delta\chi$ Susceptibilité des électrons π des cycles aromatiques. (Anisotrope, correspondante au cas où le champ magnétique est perpendiculaire au plan des noyaux aromatiques).

L'examen de la figure 1 permet de distinguer quatre régions :

1 - Aux températures de traitement inférieures à 500°, la susceptibilité moyenne du carbone reste voisine de celle du produit de départ, c'est-à-dire comprise entre 0,5 et 1(+).

Le carbone est alors comparable à un agrégat de molécules aromatiques, sa susceptibilité est due au diamagnétisme isotrope χ_D et à l'anisotropie de London $\Delta\chi$des cycles aromatiques.

2 - De 500 à 1000°, la susceptibilité diamagnétique moyenne décroît, devient minimale aux environs de 700°, pour atteindre à nouveau la susceptibilité du corps de départ à 1000°.

Cette diminution de la susceptibilité est due à l'intervention du terme paramagnétique χ_P. Dans ce domaine de température a lieu le départ de la majorité des hétéroatomes (O, H, ...). La contribution paramagnétique des radicaux libres ainsi créés se superpose au diamagnétisme du carbone.

3 - Entre 1000 et 1300°, la susceptibilité reprend une valeur voisine de celle du corps initial.

Le terme paramagnétique est très faible ou nul, la susceptibilité est voisine de celle des molécules aromatiques.

4 - A partir de 1300°, le diamagnétisme croît rapidement pour atteindre une valeur voisine de la susceptibilité du graphite. Cette valeur limite est atteinte vers 2000-2200° pour les cokes, 2300-2500° pour les noirs de carbone, 3000° dans le cas de substances difficilement graphitables ou non graphitables.

Cet accroissement remarquable est dû à l'exaltation de la sus-

---

(+) La susceptibilité magnétique sera toujours exprimée en u.e.m. CGS au facteur -10^{-6} près.

ceptibilité des électrons π. En effet, cette contribution, dont la valeur par noyau aromatique est voisine de 60 pour les premiers carbures aromatiques condensés, atteint environ 500 pour le graphite (10).

On constate d'autre part que le diamagnétisme élevé qui apparaît progressivement dépend de la température à laquelle est effectuée la mesure : sa variation thermique est d'autant plus importante que le diamagnétisme à température ordinaire est plus grand.

MARCHAND (6) a montré que la variation thermique de la susceptibilité moyenne des noirs de carbone est convenablement représentée par l'équation théorique exprimant le diamagnétisme d'un gaz bidimensionnel d'électrons π.

On peut donc considérer que l'allure générale de l'évolution du magnétisme, au cours de la graphitation des carbones est bien connue ; mais les détails de cette évolution restent encore à préciser.

Par exemple, la susceptibilité des carbones traités au voisinage de 700°C a été très étudiée (5), (7), (8), mais sa variation thermique ne l'a été que sommairement : on ne peut guère citer que les travaux de MROZOWSKI et KIIVE (8), d'une part, de BLAYDEN et WESTCOTT (7), d'autre part, qui ont tenté d'évaluer le terme paramagnétique dû aux radicaux libres.

L'étude systématique de la variation thermique du diamagnétisme de ces carbones "de basse température" devrait permettre de préciser l'évolution des deux contributions diamagnétiques χ_D et paramagnétique χ_P.

On observe également que les nombreuses études menées sur des carbones de "haute température" (H.T.T. > 1300°C) se rapportent toujours à des ensembles de corps assez hétérogènes quant à l'origine et aux traitements thermiques subis. Il paraissait donc utile d'examiner l'évolution d'un ensemble homogène de carbones au cours de leur graphitation : c'était la seule méthode qui permît d'espérer mettre en

évidence des corrélations intéressantes entre le magnétisme et les autres propriétés.

De plus, les noirs constituant une catégorie très particulière de carbones prégraphitiques, il paraissait utile de vérifier que le modèle proposé par MARCHAND pour rendre compte du diamagnétisme était aussi valable pour une série homogène de carbones de nature différente.

Nous avons donc entrepris l'étude magnétique de deux séries homogènes de carbones : une série de carbones "basse température" (600-1200°) et une série de cokes "haute température" (1100-2650°).

On admet généralement qu'un carbone est défini par la plus haute température atteinte au cours du traitement thermique (H.T.T.) et par la durée D de séjour à cette température.

Une série homogène de carbones est donc constituée par une suite d'échantillons traités à des H.T.T. croissantes et régulièrement espacées, pendant une même durée ; chaque échantillon est obtenu par simple traitement thermique en milieu inerte d'un même produit initial.

La première série couvre le domaine de H.T.T. 1200-2650°C et permet d'étudier la "graphitation" proprement dite. Elle est constituée de cokes de brai, dont nous indiquerons plus loin les caractéristiques. Nous l'appellerons "série Haute Température".

La deuxième série ou "série Basse Température", composée d'échantillons traités entre 600 et 1100°C, correspond à la "carbonisation" ou transformation d'un charbon en carbone prégraphitique non graphité. Elle est constituée de carbones obtenus par pyrolyse de l'anthracène.

La préparation de ces nombreux échantillons nécessitait la construction et la mise au point de deux types d'appareils :

- pour les traitements de graphitation au-dessus de 1300°C
- pour la pyrolyse de l'anthracène.

Nous examinerons dans un premier Chapitre les caractéristiques et le fonctionnement de cet appareillage.

- Chapitre I -

APPAREILS DESTINES AUX TRAITEMENTS THERMIQUES

I - FOUR A GRAPHITATION.

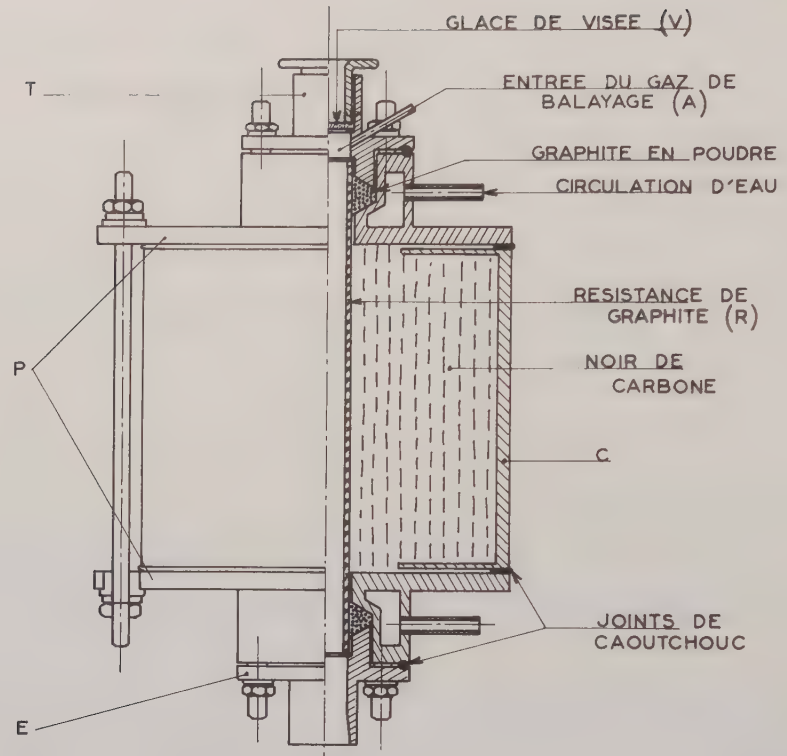
Il s'agit d'un four à résistance de graphite permettant d'élever rapidement la température et d'un maniement relativement simple.

A. DESCRIPTION (Fig. 2).

Le four est constitué d'un cylindre d'acier C de longueur 140 à 240 mm, et de diamètre 150 mm, constituant l'enveloppe du four, fermé aux deux extrémités par deux plaques de cuivre P portant chacune un presse-étoupe E. Ces presse-étoupes ont pour rôle de permettre le passage du courant de la plaque P à la résistance de graphite R, qui est un simple tube coaxial au cylindre d'acier.

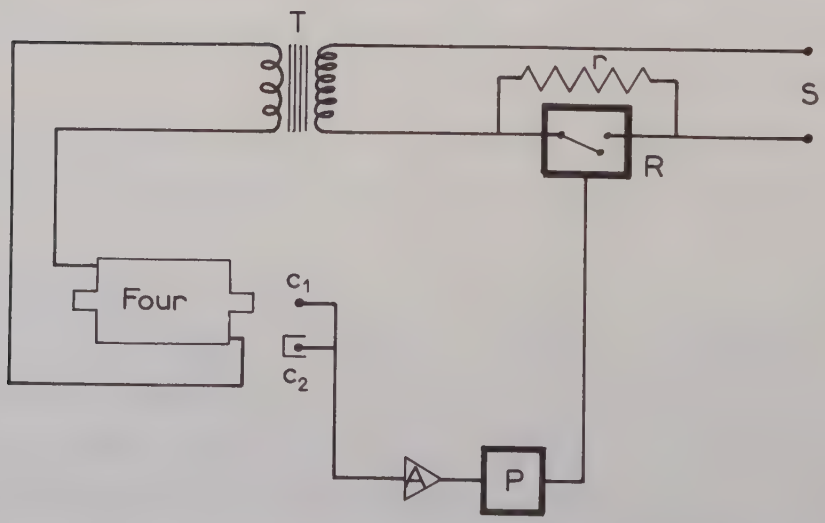
Ce tube mesure 200 à 300 mm de longueur et ses diamètres intérieur et extérieur varient entre 16 et 30 mm et 20 et 34 mm respectivement.

Le passage du courant de la plaque P à la résistance R se fait par l'intermédiaire de poudre de graphite comprimée par les presse-étoupes. Ce procédé, utilisé au "BATELLE INSTITUTE" de Genève pour des fours de même type, permet de réduire considérablement à la fois les résistances de contact : cuivre-graphite et les risques de casse du tube de graphite. On évite ainsi l'inconvénient majeur des fours à résistance de graphite qui consiste en la détérioration rapide des surfaces de



FOUR A GRAPHITATION

Figure. 2.



Régulation des fours à résistance de graphite.

Figure. 3.

contact au niveau des amenées de courant à la résistance : l'existence d'une importante résistance de contact provoque une surchauffe locale et, par suite, une destruction rapide des pièces du fait des différences de dilatation du cuivre et du graphite. L'interposition de poudre de graphite entre la résistance et la plaque d'amenée du courant réduit donc la résistance de contact et absorbe les contraintes dues aux différences de dilatation.

Un dispositif de circulation d'eau permet le refroidissement des presse-étoupes et des plaques de cuivre les supportant.

L'un des presse-étoupes se prolonge par un tube de laiton T fermé par une glace de visée en silice transparente permettant la mesure de la température au moyen d'un pyromètre optique. Ce tube porte, en outre, un ajutage A permettant le passage d'un courant de gaz (N_2, A, ...) à l'intérieur du four. L'étanchéité de l'ensemble est obtenue au moyen de joints toriques.

L'isolement calorifique du four est réalisé par du noir de carbone ; le calorifuge occupe tout le volume compris entre l'enveloppe du four et la résistance.

Le four est alimenté par un transformateur dont le primaire comporte un régulateur d'induction permettant d'obtenir un réglage fin de la tension d'utilisation ; le secondaire possède plusieurs prises de sortie de 0 à 30 V par paliers de 5 V.

Le courant qui traverse la résistance varie de 150 à 1000 A. La résistance totale du four est de l'ordre de 10^{-2} ohms.

B. REGULATION (Fig. 3).

Comme ce four devait aussi servir (et a effectivement servi) à des traitements thermiques de très longue durée (11), il était nécessaire de le munir d'un dispositif extrêmement sûr de stabilisation de la température.

Ce dispositif est réalisé de la façon suivante :

Le flux lumineux émis par la face avant du creuset contenant la substance traitée, tombe sur une cellule photoélectrique C_1, amovible et située devant la glace de visée du four. Un courant photoélectrique prend naissance, il est envoyé sur un potentiomètre enregistreur P après passage dans l'amplificateur A. Cet enregistreur possède un dispositif à palpage asservissant un relais R qui commande la mise en circuit sur le primaire du transformateur T de la résistance r jouant le rôle d'absorbeur de puissance.

Quand la température de l'échantillon est inférieure à la température voulue T, le four fonctionne à pleine puissance. La température s'élève, le courant photoélectrique croît et atteint la valeur I_T correspondant à la température T, valeur pour laquelle le potentiomètre enregistreur actionne le relais introduisant la résistance r sur le primaire : le four travaille alors à puissance réduite. La température dépasse la valeur T, du fait de l'inertie, puis décroît. Dès que le courant photoélectrique redevient égal à I_T, la résistance r est éliminée du primaire et le cycle se poursuit.

La fraction de puissance absorbée est choisie de façon à assurer une stabilité de la température de l'ordre de 10° à 2000°C.

C. MESURE DE LA TEMPERATURE.

La mesure de la température est réalisée au moyen d'un pyromètre optique par visée de la face avant du creuset de graphite contenant la substance traitée au travers de la fenêtre V. Ce pyromètre, du type "filament à brillance constante" permet la mesure des températures de 800° à 3000°C avec une précision de 0,5 %.

Mais la température ainsi obtenue par lecture directe au pyromètre doit être corrigée :

- Le premier terme correctif est dû à ce que le pouvoir émissif ε du

corps rayonnant (rapport entre l'énergie rayonnée par le corps et celle qui serait rayonnée par le corps noir) n'est pas égal à 1. Pour le graphite, ε varie de 0,90 à 0,95 entre 1000 et 3000°C.

- Le second terme est introduit par le facteur de transmission de la glace de visée, sa valeur est voisine de 0,90.

Ces deux corrections font que les températures vraies sont supérieures aux températures lues. L'écart atteint 15° à 1000°, 45° à 2000° et 80° à 3000°C.

La température ainsi corrigée étant la température de la face avant du creuset, elle ne peut caractériser la température de traitement de l'échantillon qu'à la condition de connaître la répartition de la température à l'intérieur du creuset.

Le creuset est placé à l'intérieur du four de façon telle que la face arrière soit à la même température que la face avant.

La recherche de cette position s'effectue en utilisant le fait que la susceptibilité diamagnétique moyenne à température ordinaire d'un coke est une fonction très rapidement croissante de H.T.T. dans le domaine 1500-2000°, à raison de $0,01.10^{-6}$ u.e.m. CGS par degré environ. La mesure des susceptibilités permet donc d'évaluer avec précision une faible différence entre les températures H.T.T. de traitement de deux carbones.

L'échantillon est donc divisé en trois parties : P_1 est la partie se trouvant contre la face du creuset visée au pyromètre, P_2 est la partie centrale et P_3, la partie située à l'autre extrémité du creuset.

Les susceptibilités χ_{P_1}, χ_{P_2} et χ_{P_3} sont mesurées et l'on choisit la position dans le four de façon telle que χ_{P_1} soit aussi voisine que possible de χ_{P_3}.

Dans ces conditions, le gradient de température n'excède pas 30° d'une extrêmité à l'autre du creuset.

H.T.T. est donc connue pour chaque échantillon de la série avec une précision de l'ordre de 1 %.

II - PYROLYSE DE L'ANTHRACENE.

KINNEY et ses collaborateurs (12) ont montré, dans leur étude sur la préparation de carbones graphitables par carbonisation de divers carbures aromatiques, que l'anthracène pyrolysé à 500°C, se transformait avec un bon rendement en un charbon susceptible de se graphiter par traitement thermique ultérieur.

Nous avons donc entrepris la fabrication d'un charbon d'anthracène à partir duquel ont été préparés les échantillons de la série "basse température".

L'anthracène est pyrolysé à 550°C, sous pression, pendant 2 heures. La pyrolyse a lieu dans une bombe d'une capacité de 1 litre permettant de traiter 200 g d'anthracène.

La bombe est constituée d'un cylindre d'acier qui reçoit le creuset de laiton contenant l'anthracène. Le couvercle comprend, dans sa partie inférieure, une calotte sphérique qui vient s'appliquer sur la portée conique du cylindre. L'étanchéité de l'ensemble est assurée par serrage de 8 boulons. Le couvercle porte à sa partie supérieure, un tube sur lequel sont montés un manomètre et un robinet permettant le contrôle de l'atmosphère contenue dans la bombe. Enfin, un tube pénètre à l'intérieur de la bombe et permet de placer un thermocouple au niveau de la substance traitée.

L'anthracène étant placé dans la bombe, l'air est évacué et remplacé par de l'argon sous 20 atmosphères pour éviter toute entrée d'air lors de la pyrolyse.

L'ensemble est porté à 550°C, il y séjourne 2 heures. La pres-

sion en fin de traitement atteint 160 atmosphères.

Le charbon, retiré du creuset, se présente sous la forme d'un cylindre compact dont on élimine toute la partie qui a été en contact avec les parois du creuset et qui est susceptible d'être souillée.

Ce charbon est alors broyé, puis tamisé et débarrassé des goudrons par chauffage à 200° sous vide.

- Chapitre II -

MESURES MAGNETIQUES

I - MESURE DE LA SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE MOYENNE A TEMPERATURE ORDINAIRE.

Les carbones prégraphitiques se présentent généralement sous forme de solides pulvérulents. La susceptibilité moyenne étant la seule donnée expérimentale accessible par une mesure magnétique statique, nous avons utilisé une balance du type Weiss-Foëx-Forrer, fonctionnant suivant la méthode de Faraday ; contrairement à la méthode de Gouy, cette méthode ne nécessite pas, en effet, le tassage homogène de l'échantillon dans le tube de mesure et, de ce fait, conduit à une meilleure précision de la susceptibilité moyenne mesurée sur une poudre.

A. APPAREIL.

Cette balance magnétique (13), (14) est essentiellement constituée par un pendule de translation horizontal : la coupelle contenant l'échantillon fait partie d'un équipage mobile suspendu par des fils d'argent ; elle est fixée à l'extrémité d'une tige de quartz dont l'autre extrémité porte une bobine b qui se déplace dans l'entrefer annulaire d'un petit aimant permanent.

Le principe de la mesure consiste à évaluer l'intensité du courant qui, passant dans la bobine b, crée une force compensant exactement la force magnétique s'exerçant sur la coupelle contenant l'échantillon.

On évalue ce courant compensateur en mesurant, par méthode d'opposition, la différence de potentiel qu'il crée aux bornes d'une résistance étalon.

La détermination complète de la susceptibilité est une mesure relative : on mesure successivement les forces magnétiques qui agissent sur la coupelle vide, sur la coupelle pleine du corps étudié et sur la coupelle pleine du corps de référence qui, en l'occurence, est l'eau.

B. PRECISION DES RESULTATS.

La susceptibilité moyenne est connue à 2 % près pour les carbones peu graphités et les charbons et à 1 % près pour les carbones très graphités.

Toutefois, on ne peut prétendre connaître la susceptibilité moyenne d'un carbone avec une telle précision qu'après avoir éliminé la cause principale des erreurs qui n'est pas dans la mesure elle-même, mais dans l'existence d'impuretés que peuvent contenir les carbones étudiés.

C. IMPURETES.

L'expérience a montré que, dans la plupart des cas, les échantillons contiennent des corps para ou ferromagnétiques qui ajoutent simplement leur susceptibilité à celle du carbone. La mesure de la susceptibilité conduit alors à une valeur nettement trop faible du diamagnétisme.

Un traitement à l'acide chlorhydrique concentré bouillant permet l'élimination de ces impuretés.

Le diamagnétisme de l'échantillon est toujours affaibli par la présence d'impuretés paramagnétiques, aussi, la susceptibilité elle-même est-elle le meilleur critère de pureté à ce point de vue : un carbone dont la susceptibilité reste constante après purification est con-

sidéré comme magnétiquement pur.

On pourrait craindre en outre que la susceptibilité moyenne d'un échantillon soit perturbée par la présence d'éléments étrangers (B, S, N, ...) en quantités minimes (10 ppm par exemple). En effet, des quantités extrêmement faibles d'hétéroatomes peuvent, lorsqu'ils sont substitués dans un réseau cristallin, provoquer des modifications sans commune mesure avec la susceptibilité propre de ces éléments. Mais, il faut alors admettre qu'ils font effectivement partie du corps étudié dans lequel ils jouent le rôle bien connu des impuretés dans un semi-conducteur "dopé".

La valeur constante de la susceptibilité atteinte après purification du carbone nous permet d'affirmer qu'il est magnétiquement pur, mais cette valeur n'est donc pas nécessairement pour autant la valeur réelle de la susceptibilité qu'aurait le carbone s'il était rigoureusement pur du point de vue chimique. En pratique, cependant, cette distinction est sans grand intérêt puisque c'est la graphitation d'un carbone réel et non celle d'un carbone hypothétique que nous étudierons ici.

D. ERREURS DUES A UNE ORIENTATION PREFERENTIELLE DES GRAINS.

Nous verrons que la valeur maximale atteinte (en valeur absolue) par la susceptibilité moyenne des cokes fortement graphités reste nettement inférieure à la susceptibilité moyenne du graphite monocristallin.

On pourrait donc penser que les grains de coke ne sont pas disposés au hasard dans la coupelle, mais que, par suite du tassage ou même sous l'effet de leur propre poids, ils ont subi une orientation préférentielle. Les plans graphitiques tendent à s'orienter perpendiculairement à l'axe de tassage, c'est-à-dire à l'axe de la coupelle, et sont donc en majorité disposés parallèlement à l'induction magnétique.

Ce phénomène a déjà été observé dans le cas du naphtalène (15). La valeur du diamagnétisme mesuré ne serait plus la susceptibilité moyenne, mais une valeur inférieure.

Il faut donc pour obtenir la valeur réelle de la susceptibilité moyenne étudier l'échantillon sous forme de pastille cylindrique fortement comprimée. La susceptibilité moyenne est alors égale à la moyenne des susceptibilités mesurées suivant trois axes respectivement perpendiculaires de la pastille.

II - MESURE DE LA SUSCEPTIBILITE MOYENNE A TEMPERATURE VARIABLE.

A. THERMOBALANCE MAGNETIQUE.

Cet appareil, mis au point au laboratoire, est particulièrement conçu pour étudier la variation thermique de la susceptibilité d'une substance entre 80 et 1300°K (16).

Il se compose essentiellement d'une spirale de métal ou de quartz à laquelle est suspendue la nacelle contenant la substance étudiée. Sous l'effet d'une induction magnétique non uniforme, l'ensemble nacelle-substance est soumis à une force verticale ; cette force provoque un déplacement de la nacelle, proportionnel à la force magnétique, déplacement qui est enregistré à l'aide d'un suiveur de déplacement.

Un thermocouple chromel-alumel est placé au niveau de la nacelle contenant la substance, à une distance de 2 à 3 mm. Lorsque la température est stabilisée, l'écart entre la température de l'échantillon et celle au niveau de la soudure du thermocouple est au plus égale à 2°.

B. PRECISION DES MESURES.

La valeur de la susceptibilité à la température T est alors don-

née par la formule :

$$\chi_T = \frac{D_T - d_T}{D_o - d_o} \cdot \chi_o$$

(formule valable dans le cas d'une mesure effectuée sous vide).

D_T et D_o : déplacements enregistrés quand la nacelle pleine de substance est située dans la zone où le gradient d'induction est maximal, aux températures T et T_o ;

d_T et d_o : déplacements obtenus pour la nacelle vide dans les mêmes conditions et aux mêmes températures.

T_o est la température ordinaire et χ_o, la susceptibilité à cette température.

La sensibilité de l'appareil dépend uniquement de la spirale utilisée, celle-ci produisant la force antagoniste à la force magnétique.

Nous avons utilisé, pour l'étude de la série "haute température", une spirale d'élinvar d'élongation 0,2 $mm.mg^{-1}$ et pour l'étude des charbons "basse température", une spirale plus sensible d'élongation 0,75 $mm.mg^{-1}$.

Dans ces conditions, la précision relative de la mesure de χ_T varie selon les échantillons de 1 à 2 %.

- Chapitre III -

ETUDE MAGNETIQUE DES COKES DE BRAI

Le produit initial est un coke de brai purifié fourni par la Société "LE CARBONE LORRAINE". Ce carbone graphitable a d'ailleurs fait l'objet de diverses études du Groupe Français d'Etude des Carbones (G.F.E.C.). Il est obtenu par pyrogénation à 1100° d'un brai de houille et se présente comme un solide pulvérulent. Sa composition est la suivante :

C %	H%	O%	N%	S%	Cendres %
97,51	0,42	0,32	1,22	0,46	0,39

Les échantillons étudiés ont été traités de 1200 à 2650°. Ils sont groupés en deux séries C_1 et C_2. Dans chacune des séries, les températures de traitement sont échelonnées de 100° en 100°.

La durée de traitement a été fixée à 1 h 30, durée qu'il ne semblait pas nécessaire de prolonger pour obtenir une valeur définitive des caractéristiques magnétiques du corps traité. En fait, une étude ultérieure (11) a montré que, tout au moins en ce qui concerne les échantillons de plus faible H.T.T., l'évolution du magnétisme en fonction de la durée de traitement est encore notable au-delà de 1 h 30. Chaque échantillon est donc défini par H.T.T. et une durée invariable de 1 h 30 de traitement à H.T.T. Mais, ce choix de H.T.T., comme variable de définition des échantillons, s'il est justifié dans le cas d'une série homogène ne permet pas la comparaison de résultats relatifs

à des carbones d'origines diverses.

Les carbones peuvent aussi être définis par leur structure cristallographique.

I - ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE.

L'étude par diffraction des rayons X permet de mesurer deux grandeurs caractéristiques du carbone : L_a et g.

- L_a : cette variable, qui rend compte à la fois de la dimension réelle et de l'état de perfection des couches graphitiques, peut être considérée comme représentant l'organisation bidimensionnelle au niveau de la couche.

- g : variable définie par MERING et MAIRE (17) comme la fraction de la surface des couches ayant subi la transformation de graphitation. g rend compte de l'organisation des couches les unes par rapport aux autres et représente donc l'ordre tridimensionnel.

Le Tableau I et les courbes (Fig. 4 et 5) illustrent l'évolution de ces deux grandeurs en fonction de H.T.T.(+).

On constate que les deux courbes ont sensiblement la même allure: croissance lente jusqu'à 2000°, puis rapide de 2000 à 2650°.

Cette évolution traduisant la transformation progressive du carbone non graphité en graphite polycristallin, se décompose donc en deux étapes :

- Evolution lente de L_a et g : l'absence de modulation de la bande)10(est caractéristique d'une structure bidimensionnelle. Le carbone doit être considéré comme un ensemble de couches carbonées disposées au

---

(+) Les mesures de L_a et g ont été effectuées par M. OBERLIN.

Série	H.T.T.	g	L_a (Å)
C_2	1350	0	45
C_1	1400	0	50
C_2	1450	0	55
C_1	1500	0	55
C_2	1550	0	55
C_1	1600	0,12	60
C_2	1650	0,14	70
C_1	1700	0,14	70
C_2	1750	0,14	70
C_1	1800	0,18	90
C_1	1900	0,22	110
C_2	1950	0,34	120
C_1	2000	0,32	120
C_2	2000	0,33	120
C_2	2050	0,59	175
C_2	2100	0,59	160
C_2	2150	0,74	320
C_2	2250	0,74	320
C_2	2300	0,80	400
C_2	2350	0,84	480
C_2	2400	0,84	480
C_2	2450	0,90	500
C_2	2500	0,89	550
C_2	2550	0,92	580
C_2	2650	0,94	600

- Tableau I -

hasard les unes par rapport aux autres. Le carbone est totalement turbostratique. La perfection plus ou moins grande de la structure des couches carbonées élémentaires est définie par L_a.

- Evolution rapide de L_a et g : au processus d'évolution bidimensionnel se superpose une mise en place de l'organisation tridimensionnelle : en même temps que les couches carbonées se développent, apparaît une orientation progressive des couches les unes par rapport aux autres.

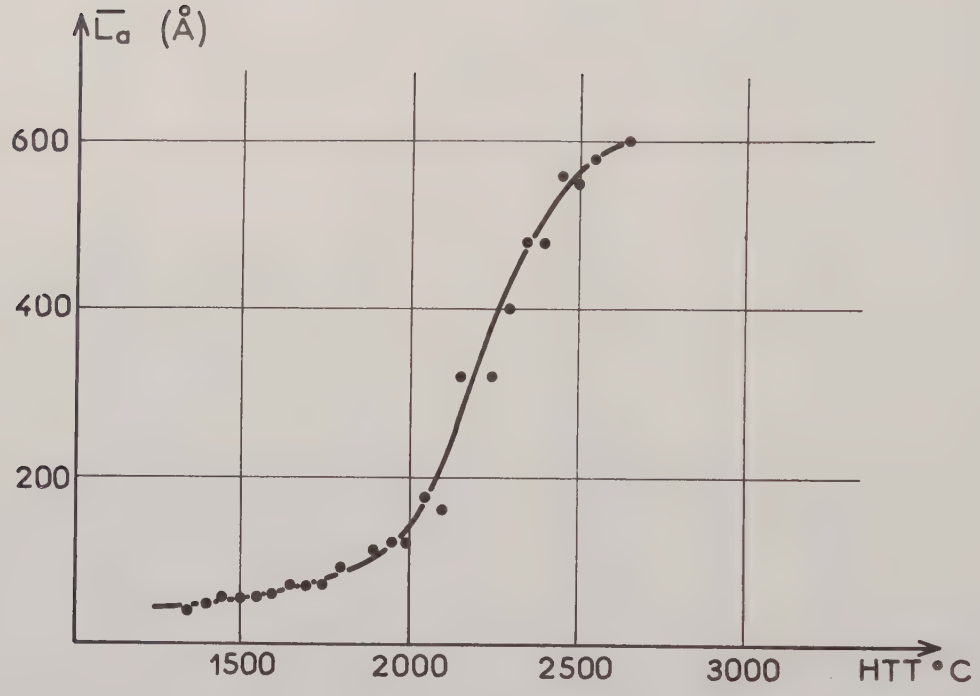


Figure_4_

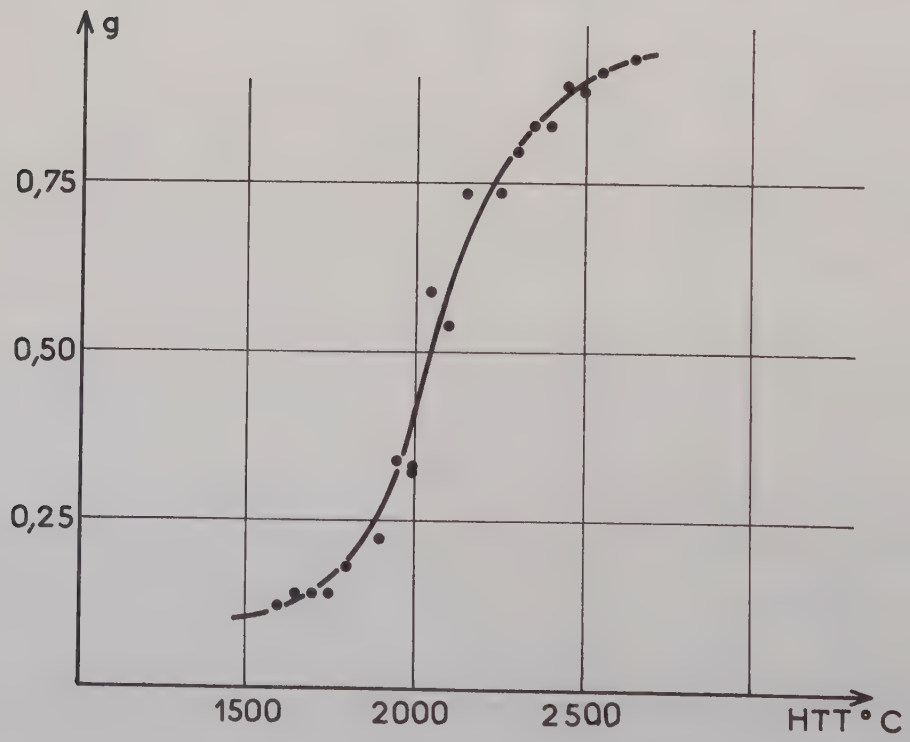


Figure_5_

II - SUSCEPTIBILITE MOYENNE A TEMPERATURE ORDINAIRE.

La susceptibilité moyenne à température ordinaire a été mesurée plusieurs fois sur des fractions différentes de chaque échantillon. Les valeurs trouvées diffèrent rarement de plus de 2 % des valeurs moyennes données dans le Tableau II.

Série	H.T.T.	$-10^6 . \bar{\chi}$
Brut	1100	0,89
C_1	1200	0,88
C_1	1300	1,12
C_2	1350	1,23
C_1	1400	1,24
C_2	1450	1,54
C_1	1500	1,58
C_2	1550	2,20
C_1	1600	2,77
C_2	1650	3,79
C_1	1700	3,60
C_2	1750	4,70
C_1	1800	4,60
C_1	1900	5,37
C_2	1950	6,49
C_1	2000	6,38
C_2	2000	6,44
C_2	2050	6,55
C_2	2100	6,60
C_2	2150	6,43
C_2	2250	6,46
C_2	2300	6,40
C_2	2450	6,44
C_2	2550	6,52
C_2	2650	6,52

- Tableau II -

Le décalage systématique présenté par les deux séries de cokes C_1 et C_2 provient vraisemblablement d'une évaluation différente de H.T.T., les deux séries ayant été préparées à plusieurs mois d'intervalle.

Nous avons représenté la variation de la susceptibilité en fonction de la température de traitement H.T.T. (Fig. 6). Cette évolution a lieu en trois étapes :

1 - de 1200 à 1500°, le diamagnétisme croît lentement ;

2 - de 1500 à 2000°, la croissance s'accélère et $\overline{\chi}$ atteint la valeur de $- 6{,}4.10^{-6}$;

3 - au-dessus de 2000°, nous observons un palier presque parfait : le diamagnétisme est invariant, mais il reste nettement inférieur à celui du graphite monocristallin (10) ($\overline{\chi}$: $- 7{,}20.10^{-6}$).

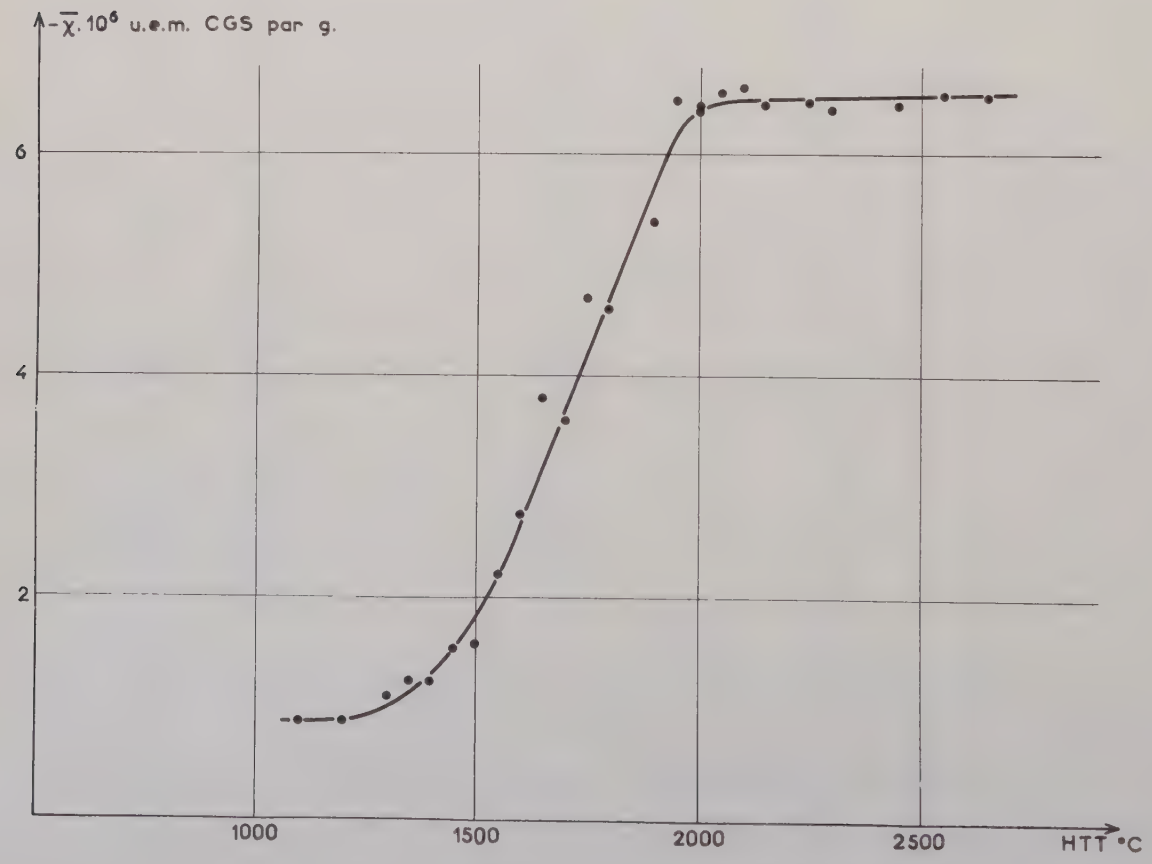


Figure-6-

Cette différence pourrait être due à une orientation préférentielle des grains de coke, comme nous l'avons déjà indiqué. Il est cependant peu vraisemblable que le degré d'orientation ait été constamment le même dans toutes les mesures effectuées. (Ce qui seul expliquerait la quasi perfection du palier).

Pour élucider cette question, nous avons étudié un échantillon fortement graphité sous forme de pastille cylindrique comprimée. La valeur moyenne ainsi obtenue des susceptibilités mesurées suivant les trois axes magnétiques principaux de la pastille est identique à la valeur donnée par la mesure normale. Il est donc certain que l'orientation préférentielle des grains n'intervient pas de façon appréciable au cours des mesures.

L'écart observé entre la susceptibilité limite atteinte pour les cokes et celle du graphite monocristallin pourrait alors être attribuée à l'existence de matière non organisée réfractaire à la graphitation. Mc CLURE a cependant montré qu'un abaissement du niveau de Fermi provoque une diminution du diamagnétisme du graphite (18). Le plus faible diamagnétisme du graphite polycristallin serait alors dû aux nombreux défauts de réseau (c'est-à-dire de pièges à électrons) qu'il contient.

Nos résultats montrent donc que la susceptibilité moyenne des cokes de brai évolue de façon analogue à la susceptibilité des autres carbones prégraphitiques et la courbe $\overline{\chi} = f(H.T.T.)$ que nous avons obtenue est en très bon accord avec la courbe générale de HONDA (9).

Toutefois, on doit remarquer que la susceptibilité de ces cokes se stabilise brusquement au lieu de continuer à croître quand H.T.T. dépasse 2000°C.

Nous avons également représenté la variation de la susceptibilité moyenne en fonction des variables cristallographiques L_a et g (Fig. 7, 8 et 9) qui, plus directement liées à la structure du carbone, permettent la comparaison des résultats relatifs à des carbones d'origines diverses.

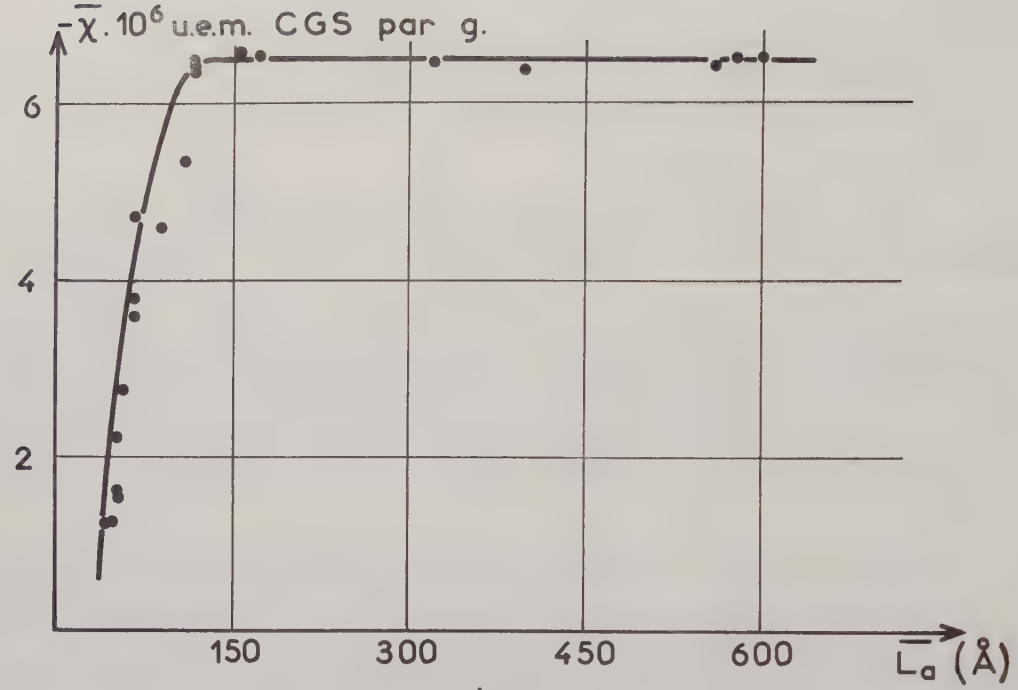


Figure_7_

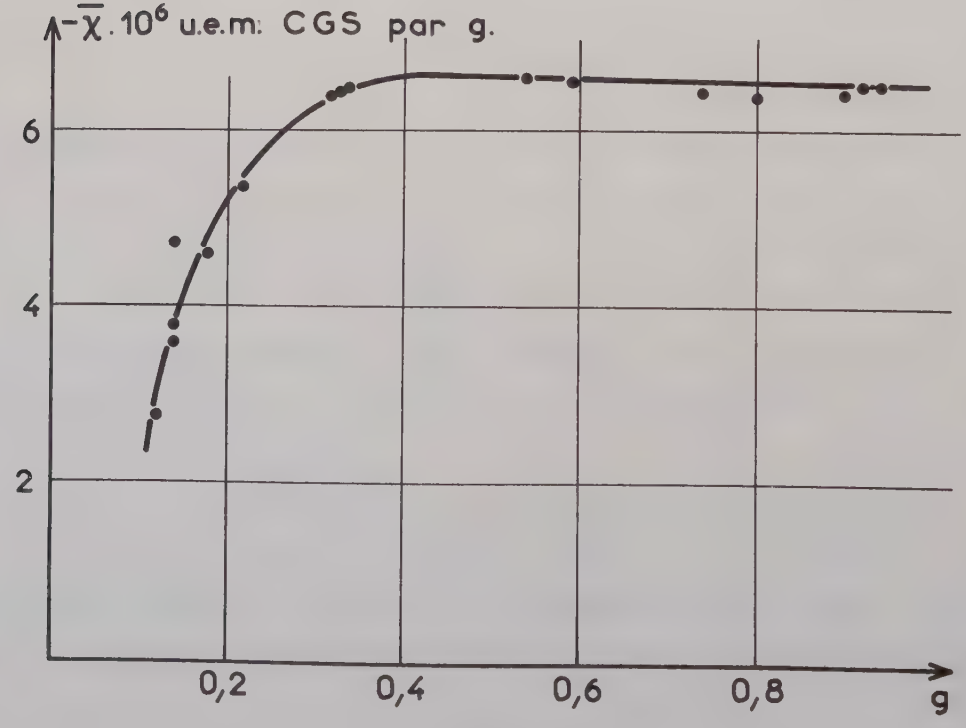


Figure_8

La représentation en fonction de L_a et g ne fait qu'accentuer l'allure de l'évolution de $\overline{\chi}$.

Les points remarquables déjà observés (H.T.T. = 1500 et 2000°) ont respectivement pour abcisses

L_a = 55 et 120 Å et g = 0 et 0,30

Nous remarquerons tout d'abord que la valeur de L_a à partir de laquelle se manifeste la croissance rapide du diamagnétisme (55 Å) est voisine des valeurs déjà trouvées par MARCHAND (4) (40 Å) et PINNICK (3) (50 Å).

D'autre part il est remarquable qu'un carbone dont le degré de graphitation est seulement égal à 0,30 ait déjà une susceptibilité voisine de celle du graphite.

L'étude magnétique des pyrocarbones (19) a montré que le diamagnétisme est d'autant plus élevé que la structure bidimensionnelle est plus développée, à condition que le degré d'organisation tripériodique (caractérisé par le taux de graphitation g) reste nul ou très faible, l'établissement brutal de l'organisation tridimensionnelle provoquant un abaissement rapide de la susceptibilité qui devient alors voisine de celle du graphite. On observe en effet (Fig. 9) que, pour une même valeur de L_a, les pyrocarbones déposés à 2100°, dont le degré de graphitation est faible, ont une susceptibilité moyenne nettement supérieure à celle des cokes alors que les pyrocarbones retraités à H.T.T. supérieure à 2600°, dont le degré de graphitation est voisin de celui des cokes, ont la même susceptibilité que ceux-ci. Ces conclusions empiriques se sont d'ailleurs trouvées renforcées par une étude théorique de Mc CLURE (20).

Il est alors possible d'interpréter qualitativement l'évolution de la susceptibilité des cokes de brai.

- de 1500 à 2000°C, le carbone est bidimensionnel (absence de modulation de la bande 10). Les couches carbonées se développent, L_a croît de 55 Å à 120 Å, parallèlement la susceptibilité passe de

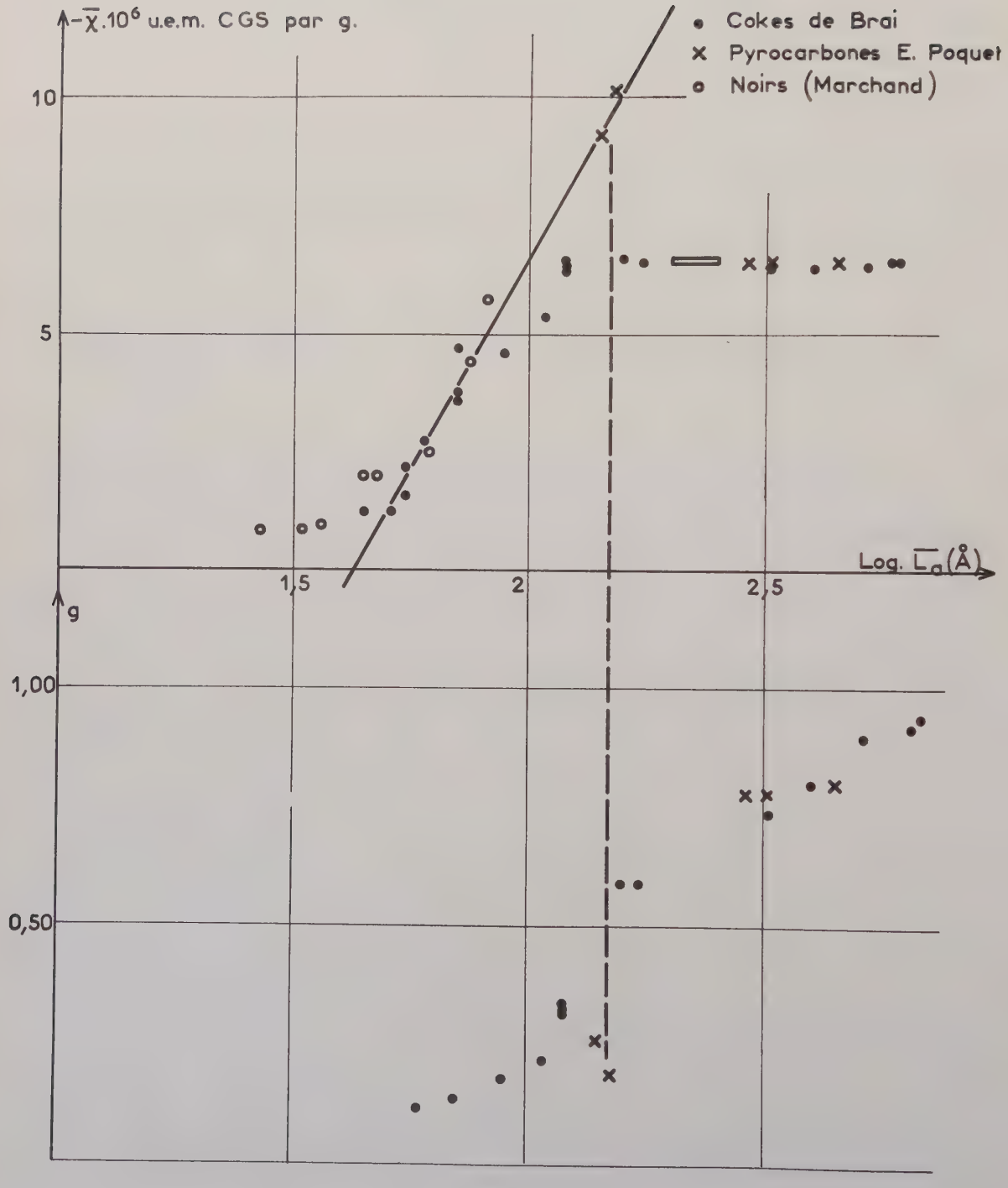

$-\overline{\chi}.10^6$ u.e.m. CGS par g.
Cokes de Brai
Pyrocarbones E. Poquet
Noirs (Marchand)
10
5
Log. $\overline{L_a}$(Å)
1,5
2
2,5
g
1,00
0,50

Figure - 9 -

$-1{,}6.10^{-6}$ à $-6{,}4.10^{-6}$.

- Au-dessus de 2000°, à la croissance des couches carbonées, vient se superposer l'organisation tridimensionnelle. L'évolution du diamagnétisme est alors bloquée : la susceptibilité reste constante.

III - VARIATION THERMIQUE DE LA SUSCEPTIBILITE MOYENNE.

L'évolution du comportement magnétique des cokes de brai est caractérisée par la croissance rapide de la susceptibilité moyenne à température ordinaire dans le domaine de H.T.T. qui va de 1500 à 2000°C.

Nous avons indiqué que cette croissance remarquable du diamagnétisme est due à l'apparition progressive d'une contribution anisotrope, fonction de la température.

Nous avons choisi, pour étudier la variation thermique du diamagnétisme des cokes de brai G.F.E.C., les échantillons traités à 1500-1600-1700-1800-1900-2000 et 2650°C.

Nous avons représenté, pour chaque coke, la variation de la susceptibilité spécifique moyenne $\overline{\chi}_T$ en fonction de l'inverse de la température T (Fig. 10).

Afin d'augmenter la précision et de vérifier la reproductibilité des résultats, nous avons effectué les mesures successivement sur trois échantillons différents pour chaque coke étudié.

On constate que la susceptibilité diamagnétique du coke traité à 1500° reste constante dans un grand intervalle de température et ne commence à décroître que vers les hautes températures. Puis, la variation thermique devient d'autant plus importante et se manifeste à des températures d'autant plus basses que H.T.T. est plus élevée. Toutefois, à partir de H.T.T. = 2000°C, les courbes tendent à se superposer.

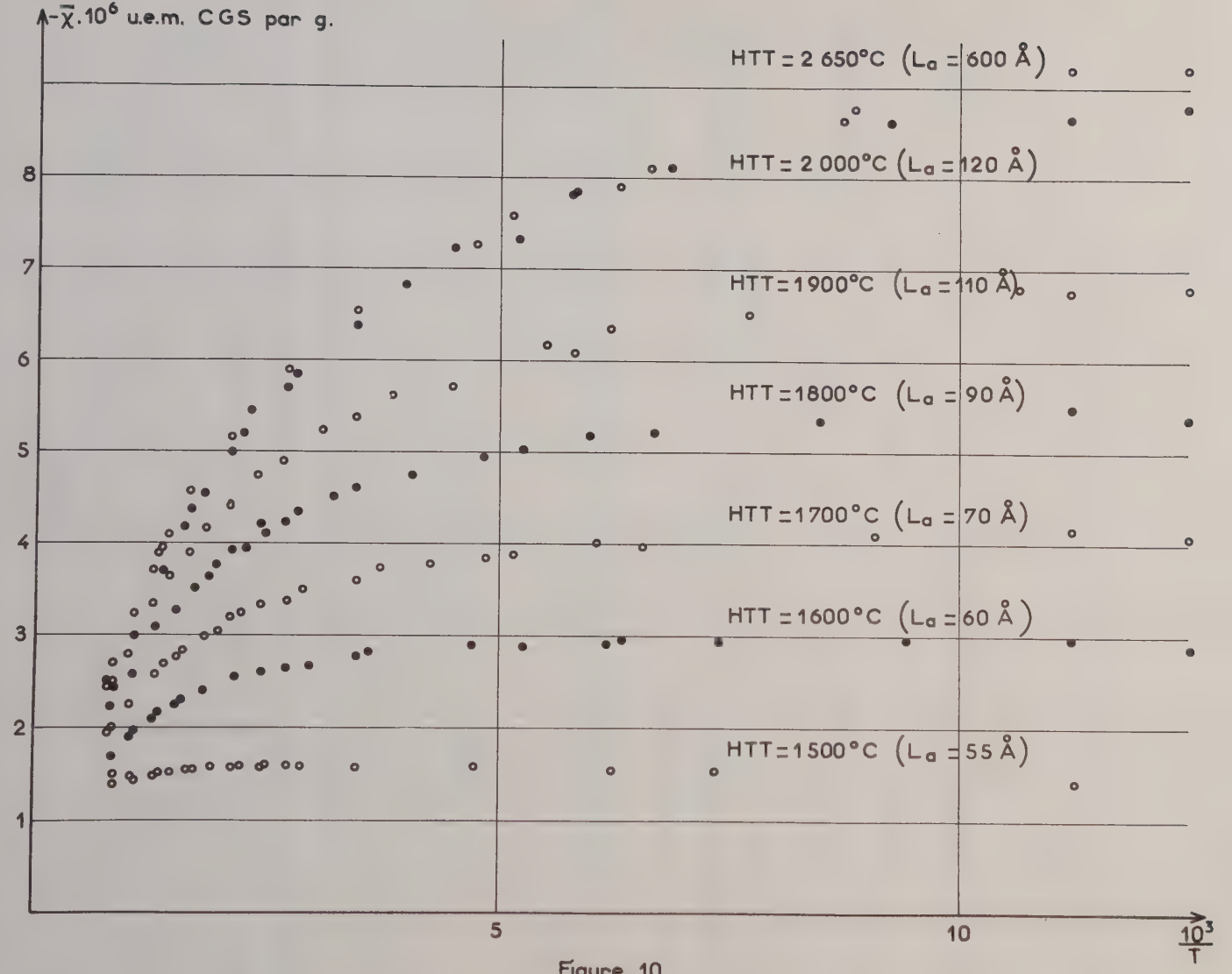

$-\bar{\chi}.10^6$ u.e.m. CGS par g.
HTT = 2 650°C (L_a = 600 Å)
HTT = 2 000°C (L_a = 120 Å)
HTT = 1900°C (L_a = 110 Å)
HTT = 1800°C (L_a = 90 Å)
HTT = 1700°C (L_a = 70 Å)
HTT = 1600°C (L_a = 60 Å)
HTT = 1500°C (L_a = 55 Å)
8
7
6
5
4
3
2
1
5
10
$\frac{10^3}{T}$

Figure - 10 -

Ces résultats sont conformes aux résultats de GANGULI et KRISHNAN pour le monocristal de graphite (21), de même qu'à ceux de MARCHAND (4) et de PINNICK et KIIVE (3) relatifs aux noirs de carbone.

Ils montrent que les cokes de brai suivent la loi commune aux carbones prégraphitiques : la variation thermique de la susceptibilité moyenne d'un carbone est d'autant plus importante que la température de traitement est plus élevée et que le diamagnétisme à température ordinaire est plus grand.

IV - BASES THEORIQUES DE L'INTERPRETATION DE LA VARIATION THERMIQUE DE LA SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE DES CARBONES PREGRAPHITIQUES.

A. LES MODELES.

L'étude thermodynamique des propriétés magnétiques d'un gaz d'électrons libres menée par LANDAU (22), puis précisée par STONER (23), a montré que ce gaz possède une importante susceptibilité (diamagnétique ou paramagnétique) dont la variation thermique est différente de celle du paramagnétisme normal.

Cette étude est à l'origine des théories qui ont permis de rendre compte du comportement magnétique du graphite et des carbones prégraphitiques.

En effet, dans tous les cas, ces théories font intervenir le gaz constitué par les électrons π qui se déplacent à l'intérieur d'un réseau du type graphitique.

Un tel gaz, jusqu'à un certain point comparable au gaz d'électrons totalement libres étudié par LANDAU et STONER, est justiciable de la statistique de Fermi-Dirac. Toutefois, alors que les électrons du gaz théorique se déplacent dans un espace indéfini où le potentiel est nul en tout point, les électrons π des carbones se déplacent dans un espace fini où

le potentiel varie périodiquement. Pour tenir compte de ce potentiel périodique, on peut utiliser l'approximation de la masse effective qui consiste à affecter l'électron d'une masse m^+ différente de la masse réelle m.

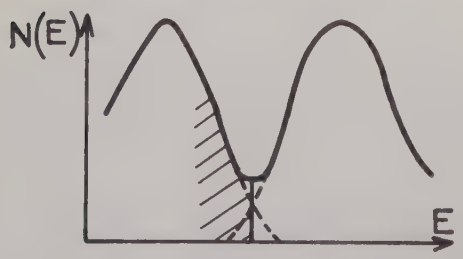
La masse effective d'un électron, occupant un niveau d'énergie E défini par le vecteur "nombre d'onde" $\vec{k}$, est donnée par un tenseur dont les composantes sont de la forme :

$$\frac{h^2}{\frac{\partial^2 E}{\partial k_x . \partial k_y}}$$

La masse effective varie donc en sens inverse de la courbure de la surface E = f(k), dans la représentation des zones de Brillouin.

La structure électronique du graphite parfait a fait l'objet de nombreuses études, l'ensemble de ces travaux étant résumé par le modèle le plus récent et vraisemblablement le plus précis, élaboré par SLONCEWSKI et WEISS (24).

Si l'on représente la densité de niveaux N(E) en fonction de l'énergie E, on constate que la bande π du graphite est constituée de deux demi-bandes : la demi-bande inférieure ou bande de valence et la demi-bande supérieure ou bande de conduction, se recouvrant légèrement.



Cette structure électronique du graphite parfait est caractérisée par le fait qu'à 0°K, coexistent, en nombre égal, des trous dans la bande de valence et des électrons dans la bande de conduction.

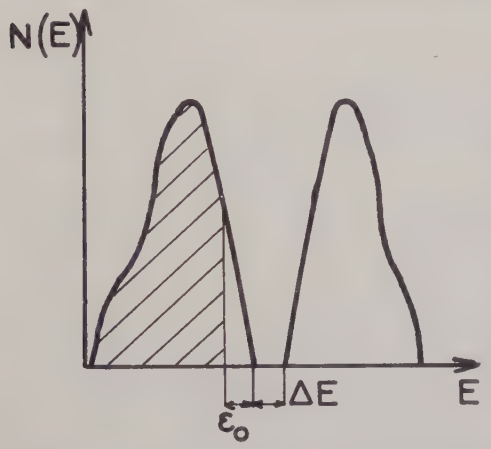
En toute rigueur, la masse effective dépend de l'énergie de l'électron : son introduction dans la théorie de Landau-Stoner pose dès lors des problèmes délicats. On a tenté de tourner cette difficulté en assimilant le réseau graphitique à un modèle simplifié de solide.

MROZOWSKI (25) admet que, dans la plupart des graphites réels

et dans tous les carbones prégraphitiques, il existe un déficit global d'électrons dans la bande π. Il réinterprète alors les résultats de GANGULI et KRISHNAN (21) relatifs au graphite monocristallin en considérant que le nombre ν de porteurs de charges libres par atome de carbone est de l'ordre de 10^{-3} et que leur masse effective est indépendante de leur énergie. Il aboutit aux valeurs suivantes de la masse effective:

$$m_x^+ = m_y^+ = \frac{m}{30} \qquad \text{et} \qquad m_z^+ >> m$$

L'hypothèse de ce déficit d'électrons π a également permis à MROZOWSKI d'élaborer le premier modèle représentant la répartition des niveaux électroniques π des carbones prégraphitiques.



Ce modèle peut se résumer ainsi :

- Deux demi-bandes continues séparées par une bande interdite dont la largeur ΔE, voisine de 0,2 eV au début de la graphitation, s'annule pour les carbones très graphités et devient négative dans le cas du graphite (recouvrement des bandes de valence et de conduction).

- La bande de valence est incomplètement remplie, même à 0°K. Le déficit d'électrons π diminue au cours de la graphitation pour s'annuler dans le cas du graphite parfait.

Ce modèle permet d'interpréter, tout au moins qualitativement, l'essentiel des propriétés électroniques des carbones prégraphitiques (26).

L'ensemble de ces considérations a conduit MARCHAND à proposer un modèle de solide très simplifié qui permet de rendre compte du diamagnétisme des noirs de carbone (4). Les caractéristiques de ce modèle sont les suivantes :

- Il s'agît d'un modèle bidimensionnel plan. Cette hypothèse revient à considérer que les porteurs ne peuvent pratiquement pas sortir

du plan graphitique ; elle est justifiée par les valeurs élevées des masses effectives trouvées par GANGULI et KRISHNAN (21) et par MROZOWSKI (25) pour les mouvements perpendiculaires aux couches graphitiques.

- L'approximation de la masse effective permet de tenir compte de façon simple du potentiel périodique du réseau cristallin. Ce réseau possédant une symétrie ternaire, la masse effective est isotrope dans le plan : $m_x^+ = m_y^+ = m^+ = \frac{m}{\alpha}$ (m étant la masse réelle de l'électron).

Dans ce modèle, la masse effective est supposée indépendante de l'énergie électronique.

- Par suite du déficit en électrons π, la bande de valence est toujours incomplètement remplie, et les porteurs de charges du gaz bidimensionnel sont les trous ou électrons absents au sommet de la bande de valence.

- Le nombre de porteurs est indépendant de la température de même que leur masse effective cette hypothèse revient à négliger l'excitation thermique des électrons π.

Ce modèle de solide peut donc être défini comme un gaz bidimensionnel de $\rho\nu$ porteurs de charges (le modèle comportant ρ atomes de carbone) complètement libres, de masse effective m^+. m^+ et ν sont indépendants de la température.

B. MAGNETISME DU GAZ BIDIMENSIONNEL.

Un tel gaz possède, lorsque le champ magnétique est perpendiculaire au plan du gaz, une susceptibilité magnétique par unité de surface, donnée par la formule suivante :

$$\chi = \frac{n\mu_B^2}{\varepsilon_o} \left(1 - \frac{\alpha^2}{3}\right) \left(1 - e^{-\varepsilon_o/kT}\right)$$

n = nombre de porteurs par unité de surface

μ_B = magnéton de Bohr

ε_o = niveau de Fermi du gaz ($\varepsilon_o = \frac{nh^2\alpha}{4\pi m}$)

$\alpha = \frac{m}{m^+}$

Cette susceptibilité peut se décomposer en deux termes :

- la susceptibilité paramagnétique (isotrope)

$$\chi_{para} = \frac{n\mu_B^2}{\varepsilon_o} (1 - e^{-\varepsilon_o/kT})$$

- la susceptibilité diamagnétique (anisotrope)

$$\chi_{dia} = - \frac{n\mu_B^2\alpha^2}{3\varepsilon_o} (1 - e^{-\varepsilon_o/kT})$$

Le terme diamagnétique est anisotrope du fait de la nature même du modèle choisi qui interdit aux porteurs de se mouvoir perpendiculairement au plan du gaz.

D'autre part, l'étude des noirs de carbone a montré que, dans tous les cas, α est supérieur à 10 ; il s'ensuit que :

$\frac{\chi_{para}}{\chi_{dia}} = \frac{3}{\alpha^2}$ est toujours très faible, et l'on peut négliger ce rapport devant l'unité.

Le magnétisme du gaz bidimensionnel est donc caractérisé par une anisotropie diamagnétique par unité de surface :

$$K = \chi_{dia} = - \frac{n\mu_B^2\alpha^2}{3\varepsilon_o} \cdot (1 - e^{-\varepsilon_o/kT})$$

ou en posant $T_o = \frac{\varepsilon_o}{k}$ (température de dégénérescence du gaz) et en désignant par $K_o = - \frac{n\mu_B^2\alpha^2}{3\varepsilon_o}$ l'anisotropie diamagnétique à 0°K.

$$\boxed{K = K_o (1 - e^{-T_o/T})}$$

C. APPLICATION AU RESEAU GRAPHITIQUE.

En fait, dans le réseau cristallin graphitique, les porteurs de charge constituent deux gaz bidimensionnels identiques parce que les bandes de valence et de conduction sont au contact en deux sommets distincts de la zone de Brillouin. Le nombre de porteurs par unité de sur-

face est alors $n' = 2n$.

Les susceptibilités de ces deux gaz s'ajoutent, ce qui entraîne:

$$K_o = \frac{n'\mu_B^2\alpha^2}{3kT_o} \qquad \text{et} \qquad T_o = \frac{nh^2\alpha}{4\pi mk} = \frac{n'h^2\alpha}{8\pi mk}$$

La connaissance de K_o et T_o permet d'atteindre les paramètres α et n' :

(1) $$\alpha = -\frac{3h^2}{8\pi m\mu_B^2} \cdot K_o = -0{,}67.10^{14}\ K_o \text{ (u.e.m. CGS)}$$

où K_o est rapporté à l'unité de surface de plan graphitique.

On préfère souvent utiliser le nombre de porteurs par atome de carbone : ν tel que $n' = \nu d'$ (d' étant le nombre d'atomes de carbone par unité de surface).

(2) $$\nu = \frac{8\pi mk}{d'h^2} \cdot \frac{T_o}{\alpha} = 18{,}86.10^{-6}\ \frac{T_o}{\alpha}$$

V - APPLICATION DE LA THEORIE DU GAZ BIDIMENSIONNEL AU MAGNETISME DES COKES DE BRAI.

L'un des buts de notre travail était de vérifier que les formules du gaz bidimensionnel, établies par MARCHAND, pour les noirs de carbone, restaient valables pour des carbones d'origine différente, en l'occurence des cokes de brai.

Il s'agissait donc de confronter nos résultats expérimentaux relatifs à la variation thermique de la susceptibilité moyenne de ces cokes à l'équation théorique :

$$K = K_o\ (1 - e^{-T_o/T})$$

A. "PARAMETRAGE" DES COURBES EXPERIMENTALES.

L'anisotropie des cokes n'étant pas directement mesurable, nos résultats expérimentaux se présentent sous la forme $\bar{\chi} = f(\frac{1}{T})$ (Fig. 11 à 17).

Or, la susceptibilité moyenne d'un carbone peut s'écrire :

$$\bar{\chi} = \chi_{/\!/} + \frac{1}{3}(K' + K)$$

$\chi_{/\!/}$: fraction isotrope de la susceptibilité
K' : terme anisotrope indépendant de la température
K : anisotropie de Landau des porteurs libres.

A la suite de MARCHAND, nous admettrons que la somme des deux termes indépendants de la température :

$$\bar{\chi}_o = \chi_{/\!/} + \frac{1}{3} K'$$

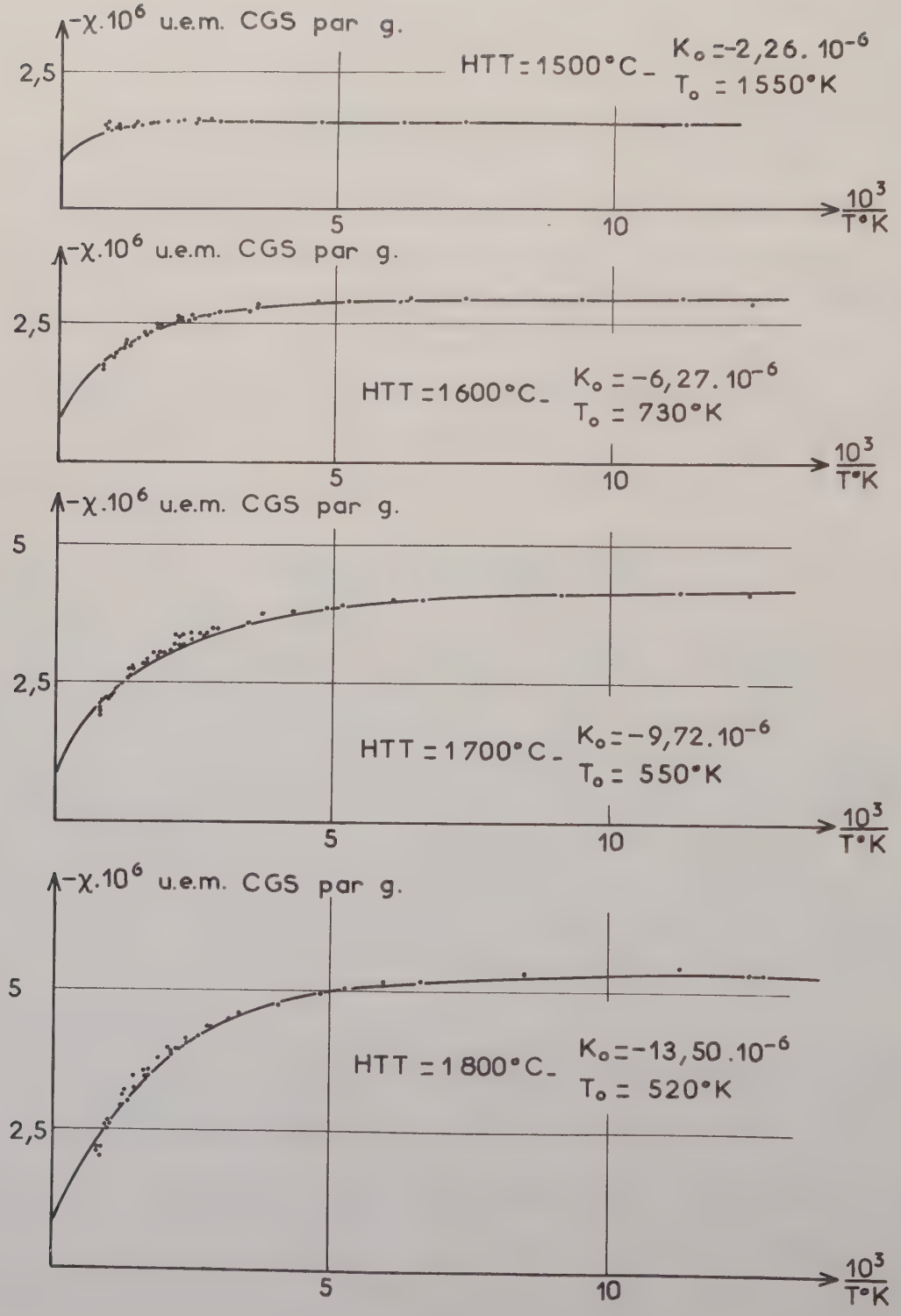
est le même pour tous les carbones et le graphite. La valeur choisie : $\bar{\chi}_o = -0{,}85.10^{-6}$ u.e.m. par g est la valeur limite atteinte, d'une part, par la susceptibilité moyenne des noirs de carbone dont le "diamètre" L_a des cristallites devient insuffisant pour que se manifeste le magnétisme de Landau, d'autre part, par la susceptibilité moyenne des carbures aromatiques à noyaux accolés dont le nombre de noyaux devient grand.

Cette hypothèse implique pour tous les carbones une même anisotropie diamagnétique indépendante de la température : une telle anisotropie peut être rapprochée du diamagnétisme de London des molécules aromatiques.

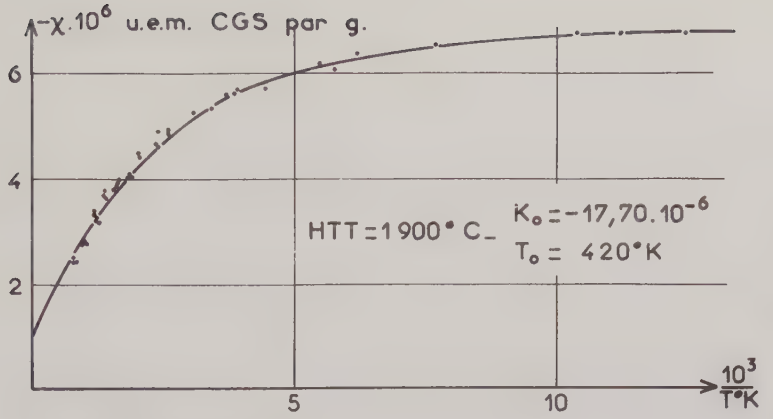
Dans ces conditions, l'anisotropie de Landau est facilement calculable à partir de la susceptibilité moyenne :

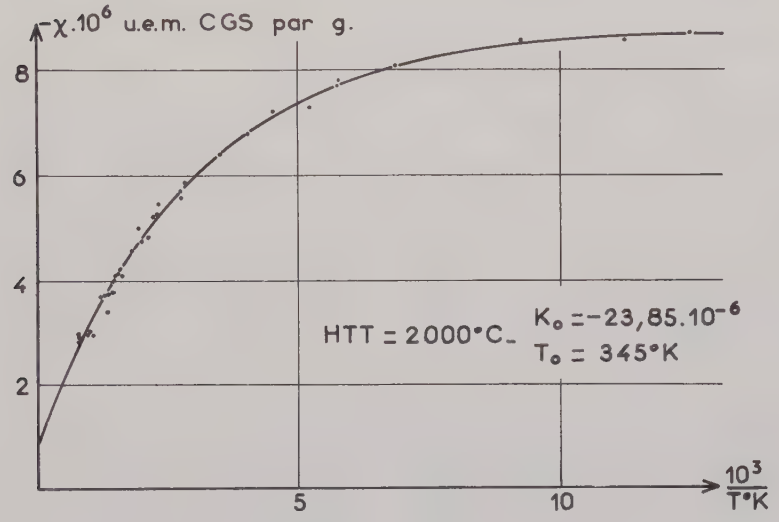
$$\bar{\chi} = 0{,}85 + \frac{K_o}{3} \cdot (1 - e^{-T_o/T}) \qquad (3)$$

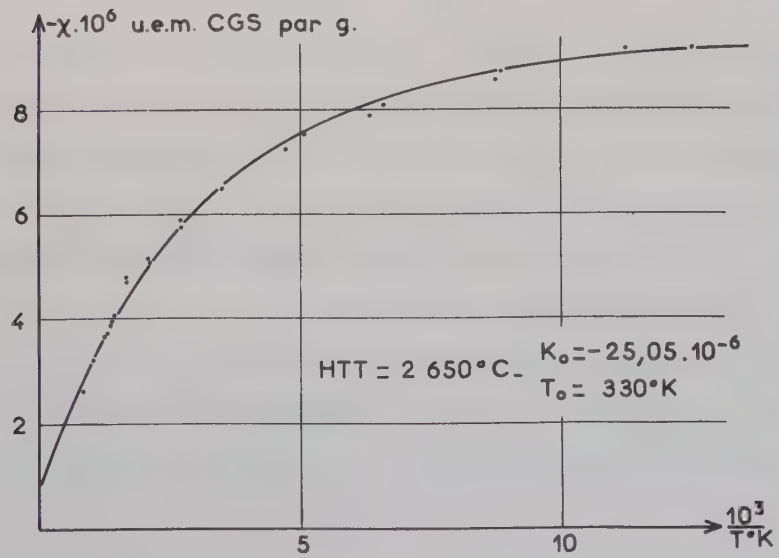
(les susceptibilités étant toujours exprimées en u.e.m. CGS au facteur -10^{-6} près).



Figures_11_12_13_14_







Figures_15_16_17

La comparaison des courbes expérimentales avec l'équation théorique sera faite sous la forme : $\overline{\chi} = f(\frac{1}{T})$ directement donnée par l'expérience.

Les figures 11 à 17 représentent les courbes théoriques relatives à chacun des cokes étudiés construites en utilisant les valeurs de K_o et T_o qui permettent de faire passer ces courbes aussi près que possible des points expérimentaux. On constate, en général, un accord satisfaisant.

Toutefois, une légère divergence systématique apparaît dans la région des hautes températures où les points expérimentaux ont tendance à se placer au-dessous de la courbe théorique.

Ces légers écarts marquent sans doute une insuffisance du modèle. En effet, une mise au point récente (27) sur le magnétisme des pyrocarbones et du graphite montre qu'un "paramétrage" rigoureux des courbes expérimentales ne peut être obtenu au moyen de la formule (3). Il faut, pour rendre compte de la variation thermique de la susceptibilité de ces corps, admettre que le terme anisotrope indépendant de la température varie avec la nature du carbone considéré. Il est alors possible de représenter la courbe $\overline{\chi} = f(\frac{1}{T})$ par l'équation :

$$\overline{\chi} = \overline{\chi}_o + \frac{K_o}{3}(1 - e^{-\theta/T}) \qquad (4)$$

mais les paramètres $\overline{\chi}_o$, K_o et θ n'ont plus la signification qu'ils avaient dans le modèle bidimensionnel.

MARCHAND (28) a pu donner une interprétation physique de ces paramètres dans le cas des pyrocarbones, mais l'application de la formule (4) aux noirs de carbone et aux cokes reste dépourvue de fondement théorique.

Il est d'ailleurs également possible que les écarts constatés à haute température entre les points expérimentaux et les courbes théoriques issues de la formule (3) (page 39) soient simplement dûs à la dila-

tation thermique du réseau graphitique, phénomène important dont on ne tient généralement pas compte, mais qui pourrait influer notablement sur la valeur de la masse effective des porteurs de charge.

Quoiqu'il en soit, l'accord très satisfaisant, en général, qui apparaît sur les figures 11 à 17 confirme pour les cokes de brai la validité du modèle bidimensionnel, déjà vérifiée pour les noirs de carbone.

Or, les noirs de carbone constituent une catégorie très particulière de carbones prégraphitiques. Ils se présentent sous une forme beaucoup plus dispersée que les cokes et l'évolution de leur structure cristallographique au cours de la graphitation, si elle conserve la même allure générale, ne se manifeste que pour des H.T.T. plus élevées. En outre, l'étude de certaines propriétés électroniques, en particulier de l'effet Hall, a montré que le comportement des cokes et des noirs de carbone est parfois différent. Cette différence pourrait être attribuée à une structure électronique particulière des noirs (énergie d'activation plus élevée, densité de niveaux plus faible au sommet de la bande de valence).

On peut donc conclure que ces différences sont sans influence notable sur le diamagnétisme, et que, par conséquent, le modèle du gaz bidimensionnel de MARCHAND, valable pour les noirs de carbone: et les cokes de brai, malgré les différences de ces deux catégories de carbones, permet de rendre compte du comportement magnétique de l'ensemble des carbones prégraphitiques.

B. VALEUR DES PARAMETRES K_o - T_o - α ET ν.

Les valeurs de K_o et T_o obtenues lors du "paramétrage" des courbes expérimentales nous ont permis de calculer les valeurs correspondantes de α et ν au moyen des formules (1) et (2) (page 38).

L'ensemble de ces résultats est consigné dans le Tableau ci-après.

H. T. T.	$-\chi.10^6$ (u.e.m. g^{-1})	$-K_o.10^6$ (u.e.m. g^{-1})	$-K_o.10^{13}$ (u.e.m. g^{-1})	T_o (°K)	a	$\nu.10^5$
1500	1,58	2,20 ± 0,10	1,67	(1550)	11	(300)
1600	2,77	6,27 ± 0,20	4,76	730 ± 30	32	43
1700	3,60	9,72 ± 0,30	7,39	550 ± 40	50	20
1800	4,60	13,50 ± 0,40	10,26	520 ± 30	69	14
1900	5,37	17,70 ± 0,40	13,45	420 ± 30	90	8
2000	6,38	23,85 ± 0,30	18,13	345 ± 20	121	5,4
2650	6,52	25,05 ± 0,30	19,04	330 ± 10	127	4,9
GRAPHITE	7,25	28,50	21,66	330	145	4,3

Ces résultats sont légèrement différents des résultats antérieurement publiés (29). Une nouvelle série de mesures nous a permis, en effet, de préciser l'ensemble de ces valeurs.

La valeur de α ne dépend que de K_o, qui est très facilement déterminé avec une bonne précision, sa valeur étant celle de l'ordonnée de l'asymptote de la courbe : $K = f(\frac{1}{T})$. Toutefois, il faut remarquer que la précision sur $K = 3(\overline{\chi} + 0{,}85.10^{-6})$ est toujours inférieure à la précision sur $\overline{\chi}$.

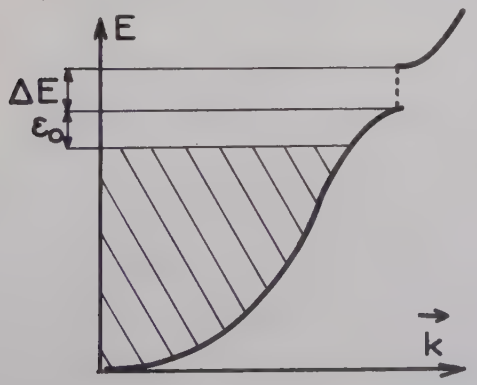
D'autre part, nous avons constaté que, tout en conservant un bon accord entre la courbe théorique et la courbe expérimentale, on peut permettre à la valeur de T_o des variations qui vont de 50 à 10° selon que le coke est faiblement ou fortement graphité. La valeur de ν n'est donc connue qu'avec une incertitude correspondante.

Pour le coke traité à 1500°, à ces causes d'erreur s'ajoute le fait que la variation thermique est très faible et ne se manifeste que pour les très hautes températures. Aussi, les valeurs de α et surtout de ν doivent être considérées, dans ce cas, comme très approximatives.

C. DISCUSSION DES RESULTATS.

L'examen de ces résultats conduit aux conclusions suivantes :

- L'ordre de grandeur de ν confirme que les porteurs de charge magnétiquement actifs sont les trous de la bande de valence. ν représente le déficit en électrons π rapporté à un atome de carbone.



La nature des porteurs est également confirmée par l'évolution de la masse effective.

En effet, lorsque le déficit diminue, la bande π se remplit et la courbure de la surface $E = f(\vec{k})$ au voisinage du niveau de Fermi augmente.

Si l'on admet que cette courbe $E = f(\vec{k})$ évo-

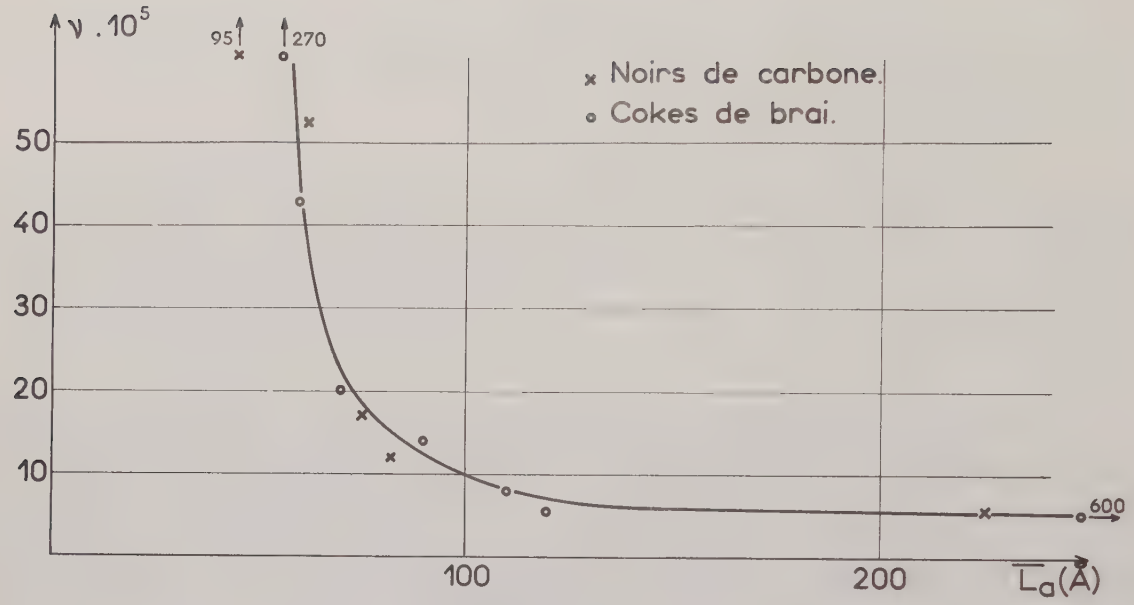


Figure _18_

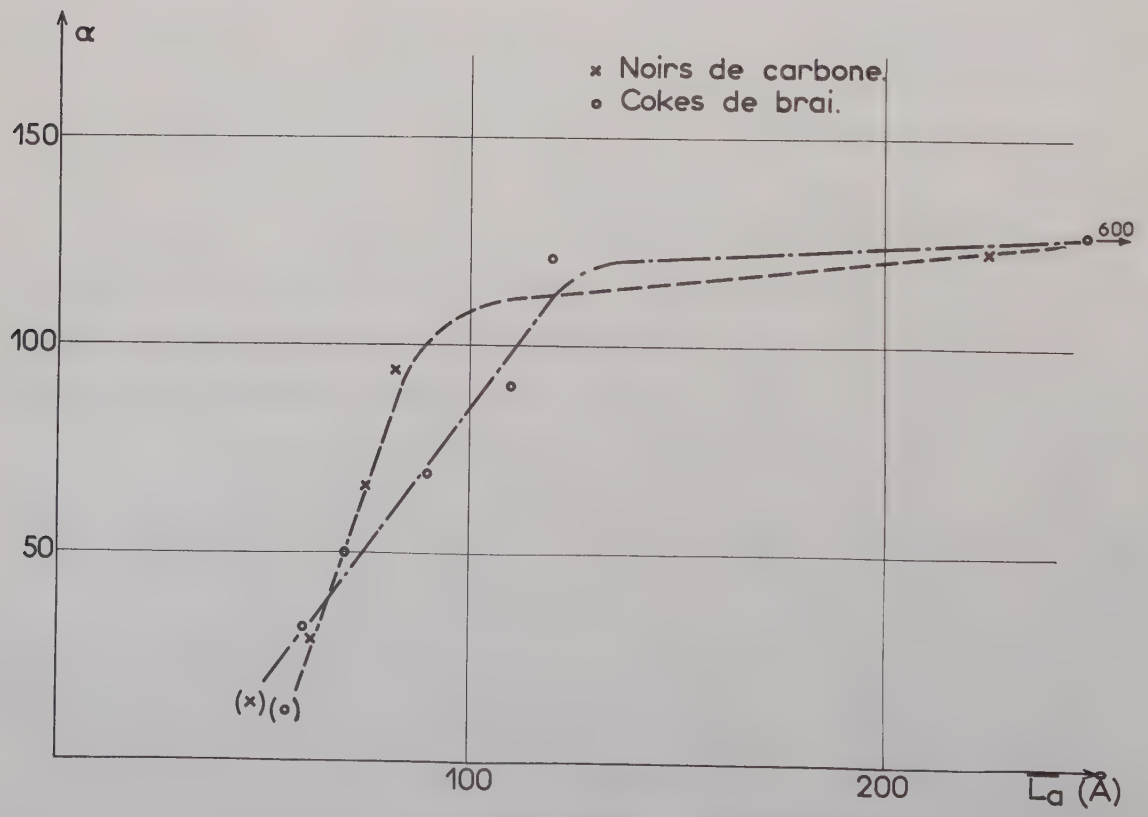


Figure_19_

lue peu au cours de la graphitation, il est satisfaisant de constater que la masse effective, inversement proportionnelle à la courbure de la surface, diminue quand le coke se graphite.

- Il était intéressant de comparer aux nôtres les valeurs de α et ν obtenues par MARCHAND pour les noirs de carbone.

La représentation de l'évolution de ν et de α en fonction de L_a (Fig. 18 et 19) fait apparaître une remarquable concordance, compte tenu de l'imprécision avec laquelle les valeurs de L_a sont déterminées.

Il semble donc que l'évolution de la structure cristallographique de l'ensemble des carbones prégraphitiques au cours de la première phase (croissance des structures bidimensionnelles) de la graphitation détermine un unique processus d'évolution de la structure électronique des niveaux π de ces carbones.

VI - CORRELATIONS.

La validité du modèle bidimensionnel dans le cas des cokes de brai étant établie, il était intéressant de comparer nos résultats à ceux obtenus au moyen d'autres techniques et relatifs à d'autres propriétés électroniques de ces mêmes cokes.

A. RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE (R.P.E.).

Nous avons vu que la susceptibilité théorique du modèle bidimensionnel se décomposait en deux termes : l'un diamagnétique, l'autre paramagnétique. Ce dernier, toujours très faible, donc inaccessible par l'étude du magnétisme statique, peut être étudié par R.P.E.

L'application de la théorie du gaz bidimensionnel aux résultats expérimentaux fournis par la R.P.E. (30) permet d'atteindre la valeur du nombre de porteurs N par g de carbone.

Nous avons représenté, en fonction de H.T.T. l'évolution de N déterminée à partir des mesures de R.P.E. d'une part, et à partir de l'étude du diamagnétisme d'autre part (Fig. 20).

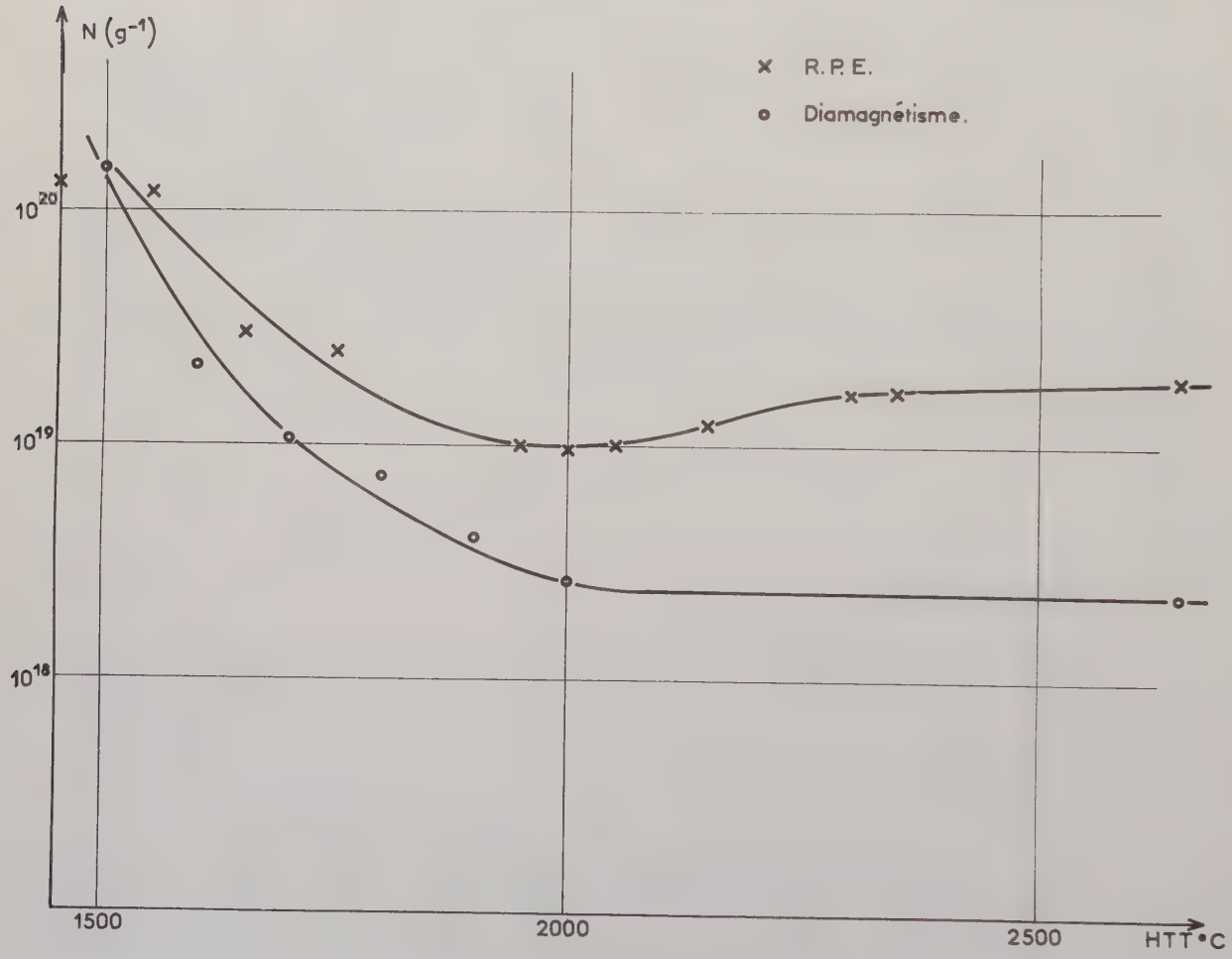


Figure. 20 _

On constate, pour les cokes de H.T.T. inférieure à 2000°, une évolution parallèle des nombres de porteurs obtenus par les deux méthodes ; toutefois, les valeurs issues de la R.P.E. sont systématiquement plus grandes et, ce, d'autant plus que H.T.T. est plus élevé. Mais, pour les cokes de H.T.T. supérieure à 2000°, apparaît une divergence notable : les valeurs de N obtenues par R.P.E. augmentent alors que celles issues du diamagnétisme restent voisines de $2{,}5.10^{18}$ g^{-1}.

A cette croissance de N_{para} correspond une augmentation de T_o qui passe de 330 à 800°K. Or, MARCHAND et DELHAES (31) ont montré qu'il était nécessaire, pour rendre compte de façon satisfaisante de la variation thermique du paramagnétisme des cokes, de tenir compte de l'excitation thermique des électrons de la bande de valence dans la bande de conduction. Si, en effet, pour les cokes traités au-dessous de 2000°, l'énergie d'activation est suffisamment élevée pour que le nombre de porteurs (trous) reste constant, tant que la température ne dépasse pas 500°K (et ceci explique le bon accord relatif obtenu entre les valeurs de N tirées du dia- et du paramagnétisme), pour les cokes traités au-dessus de 2000°, l'excitation thermique des porteurs n'est plus négligeable et la formule simple du gaz bidimensionnel : $\chi = \chi_o (1 - e^{-T_o/T})$ n'est plus valable pour le paramagnétisme.

B. EFFET HALL.

L'évolution du coefficient Hall (32) au cours de la graphitation est caractérisée par l'existence d'un maximum aux environs de H.T.T.=1900°.

Pour les cokes de H.T.T. inférieure à 1900°, le coefficient est positif et croît rapidement avec H.T.T. Cette évolution traduit la diminution progressive du déficit de la bande de valence. En effet, dans le cas d'un modèle à un seul type de porteurs, le coefficient Hall, donné par la formule $A = \frac{1}{N.|e|}$ est positif dans l'hypothèse d'une conduction par trous et inversement proportionnel au nombre de porteurs. Il faut toutefois remarquer que le nombre de porteurs ainsi calculé, à partir de la valeur expérimentale du coefficient de Hall, est toujours nettement supérieur au nombre de porteurs issu du diamagnétisme.

Dès que H.T.T. dépasse 2000°, le coefficient Hall décroît rapidement et devient négatif. Ce comportement traduit l'apparition d'une nouvelle catégorie de porteurs de charge négative : les électrons thermiquement excités dans la bande de conduction. On retrouve la conclusion à

laquelle l'étude du paramagnétisme avait déjà conduit.

VII - CONCLUSION.

Contrairement aux autres propriétés électroniques, le diamagnétisme semble ne pas être influencé par l'excitation thermique des porteurs de charge, puisqu'il est possible d'interpréter sa valeur à toute température au moyen du modèle du gaz bidimensionnel qui fait intervenir un nombre de porteurs constant et indépendant de la température.

Cette différence de comportement entre le diamagnétisme et le paramagnétisme paraît pouvoir expliquer la divergence des valeurs de N_{dia} et N_{para}, quand H.T.T. dépasse 2000°.

Ce caractère particulier du diamagnétisme pourrait être dû au fait que la variation de ν en fonction de T serait exactement compensée par la variation de α. Mais une telle compensation exacte et fortuite paraît peu vraisemblable.

Il convient de noter, enfin, que les calculs de Mc CLURE (33), fondés sur le modèle complexe de SLONCZEWSKI et WEISS, beaucoup plus voisin de la structure réelle du graphite que le modèle bidimensionnel, conduit à considérer les électrons de la bande de conduction, et non les trous de la bande de valence, comme les principaux responsables du diamagnétisme du graphite.

En conclusion, le modèle de MARCHAND semble devoir s'appliquer parfaitement à tous les carbones prégraphitiques pour lesquels l'excitation thermique ne joue aucun rôle (1500° < H.T.T. < 2000°). S'il permet de rendre compte de façon satisfaisante de la variation thermique du diamagnétisme des carbones très graphités et du graphite, il paraît très insuffisant en ce qui concerne le paramagnétisme et les autres propriétés électroniques de ces corps. Il est vraisemblable qu'un modèle très éla-

boré du type de celui proposé par Mc CLURE pour le graphite permettra seul une interprétation plus correcte du comportement "électronique" de ces carbones fortement graphités. On peut cependant prévoir que ce modèle élaboré conduira, en ce qui concerne le diamagnétisme, à des formules théoriques dont les expressions issues du modèle du gaz bidimensionnel seront d'excellentes approximations.

- Chapitre IV -

ETUDE MAGNETIQUE DES CARBONES D'ANTHRACENE DE "BASSE TEMPERATURE"

Le produit initial est un charbon obtenu par pyrolyse de l'anthracène à 550°C pendant deux heures. L'anthracène utilisé contient moins de 0,1 % d'impuretés (essentiellement des impuretés organiques).

Le charbon, produit de la pyrolyse, se présente sous forme d'un bloc cylindrique d'environ 100 g. Il est broyé et tamisé. Une ébullition prolongée (7 heures) dans l'acide chlorhydrique permet l'élimination des impuretés para- et ferromagnétiques toujours présentes malgré les précautions prises lors des opérations de broyage et tamisage. Après lavage à l'eau distillée jusqu'à disparition des traces d'acide chlorhydrique dans le filtrat, le produit séché est dégazé à 200° sous vide de façon à éliminer la plus grande partie des goudrons formés lors de la pyrolyse.

Le carbazole $C_{12}H_9N$ étant l'impureté la plus tenace de l'anthracène, nous avons recherché la présence de l'azote dans le produit "brut" ainsi préparé. La détermination du taux d'azote(+) a été réalisée au moyen de trois méthodes différentes qui conduisent aux résultats suivants:

- Méthode de DUMAS : 0,3 %
- Méthode de MANTEL-SCHREIBER : 0,25 %
- Méthode de fusion au lithium : 0,20 %

(+) Nous remercions les services du C.E.R.C.H.A.R. qui ont bien voulu se charger de ces dosages.

Il faut, toutefois, remarquer que le taux d'azote ainsi déterminé ne correspond pas nécessairement à l'azote de constitution ; en effet, la présence d'azote atmosphérique absorbé à la surface des carbones, entraîne toujours une surestimation du taux réel.

Les échantillons étudiés ont été traités de 600° à 1100° : le "charbon brut" est placé dans une coupelle en graphite nucléaire à l'intérieur d'un tube de silice parcouru par un courant d'azote. On introduit le tout dans un four afin de porter l'échantillon à la température de traitement (H.T.T.) désirée pendant 20 mn.

I - SUSCEPTIBILITE MOYENNE A TEMPERATURE ORDINAIRE.

Les mesures de susceptibilité moyenne ont été effectuées à l'aide de la balance du type Weiss-Foëx-Forrer décrite Chapitre II. L'incertitude de mesure est, en général, de $0,01.10^{-6}$ u.e.m. CGS.

Nous avons représenté la variation de la susceptibilité moyenne $\overline{\chi}$ à température ordinaire en fonction de H.T.T. (Fig. 21) ; les valeurs obtenues sont rassemblées dans le Tableau I.

H.T.T. (°C)	$-10^6.\overline{\chi}$ (u.e.m. CGS)
600	0,433
650	0,346
700	0,337
750	0,374
800	0,471
900	0,651
1000	0,828
1100	0,984

- Tableau I -

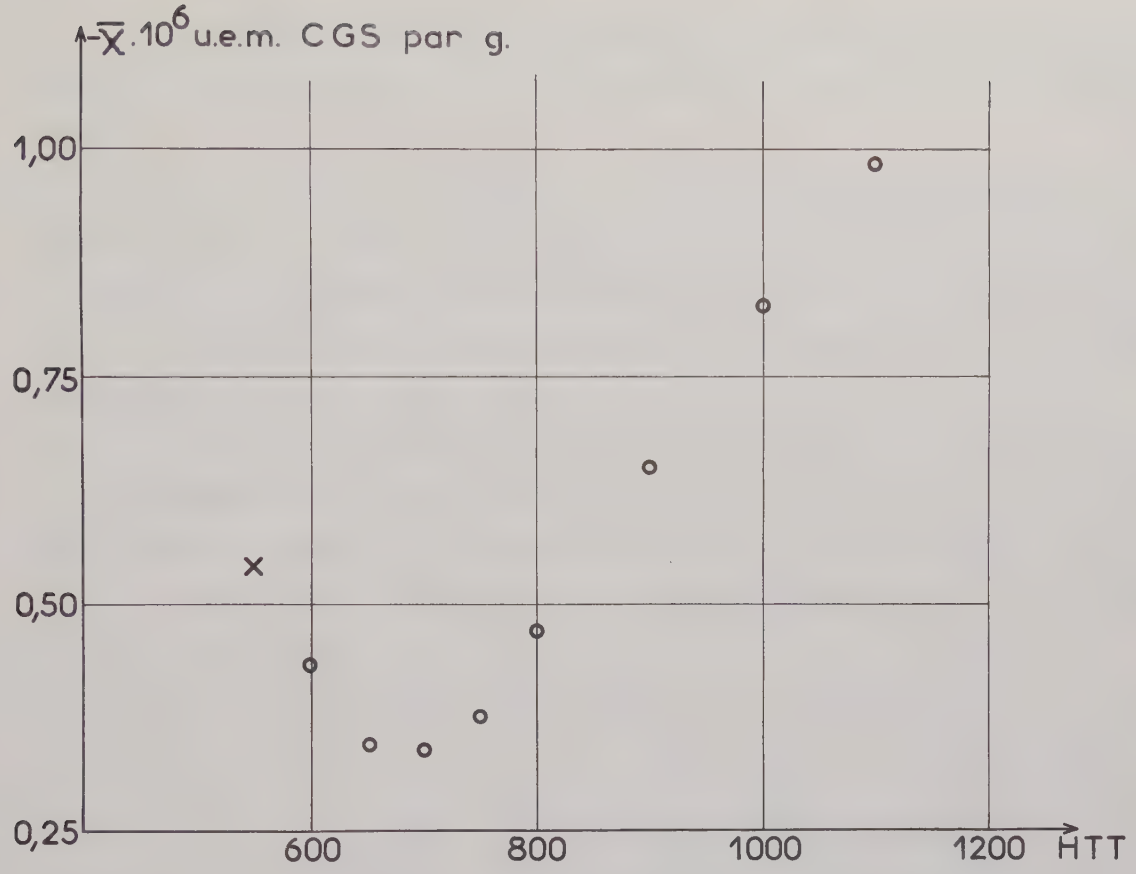


Figure_21.

On observe que la courbe $\overline{\chi} = f(H.T.T.)$ présente au voisinage de H.T.T. = 700°C, le minimum caractéristique des carbones prégraphitiques. Au-delà du minimum, la croissance de $\overline{\chi}$ est régulière jusqu'à 1100°.

Ces résultats sont en bon accord avec les travaux antérieurs (5), (7), (8), (34), relatifs à des carbones d'origines différentes, préparés dans le même domaine de H.T.T.

II - VARIATION THERMIQUE DE LA SUSCEPTIBILITE MOYENNE.

Le comportement thermique du diamagnétisme des carbones de "basse température" est caractérisé par une variation positive en

fonction de la température de mesure : la susceptibilité moyenne est d'autant plus faible en valeur absolue, que la température est plus basse.

Ce phénomène est dû à l'existence d'électrons désappariés par rupture de liaison, existence mise en évidence par résonance paramagnétique électronique. A ces électrons "célibataires" correspond une composante paramagnétique dont la variation thermique suit la loi de Curie.

Nous avons étudié, pour chaque échantillon, la variation thermique de $\overline{\chi}$ de 78° à 293°K, au moyen de la thermo-balance magnétique (Chapitre II) équipée d'une spirale d'élinvar d'élongation 0,75 mm/mg. La faible susceptibilité des carbones étudiés n'a pas permis d'obtenir dans ces mesures une précision supérieure à $\pm$ 0,02.10^{-6} u.e.m. CGS.

La figure 2 réunit les deux courbes représentant, en fonction de H.T.T., la variation de la susceptibilité à 78 et 293°K.

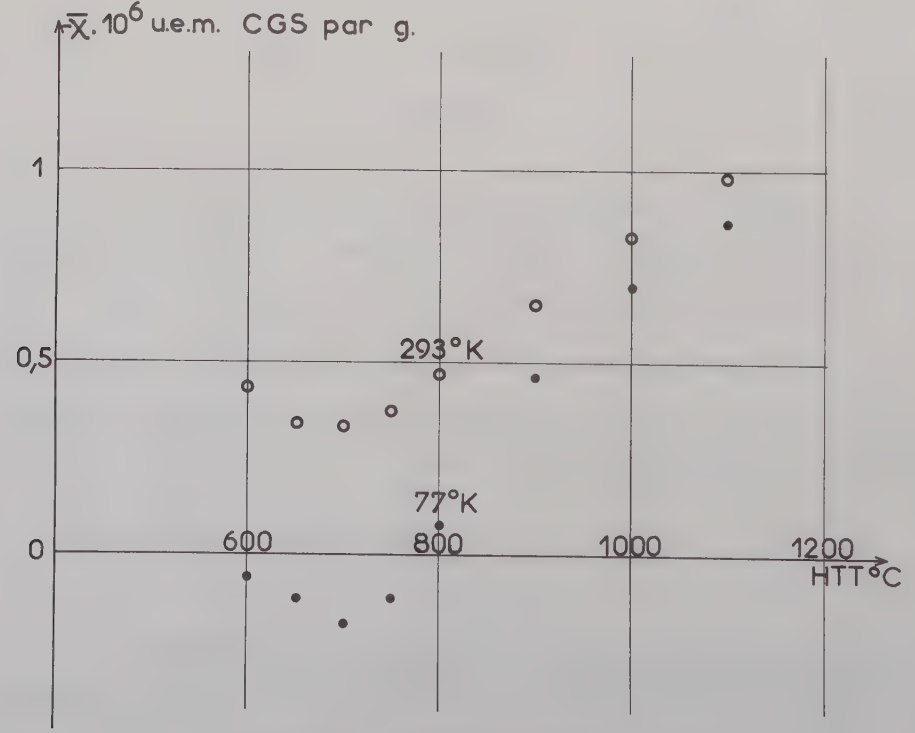


Figure. 22.

La susceptibilité diamagnétique mesurée à 77°K, est toujours inférieure (en valeur absolue) à la susceptibilité mesurée à 293°K, mais la différence s'atténue quand H.T.T. croît.

On observe même que, dans la région 600-750°C, la susceptibilité moyenne à 78°K change de signe et devient paramagnétique. KIIVE et MROZOWSKI (8) d'une part, ADAMSON et BLAYDEN (7), d'autre part, ont observé pour des carbones d'origines diverses, un comportement analogue dans la même région (H.T.T. = 700°).

Nous avons réuni les courbes représentant la variation thermique de la susceptibilité moyenne dans la figure 23.

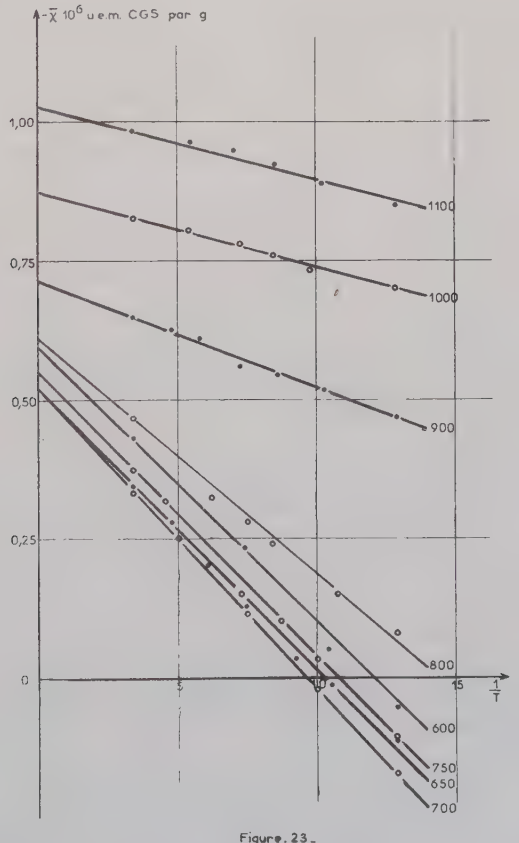


Figure. 23.

Cette variation thermique sensiblement linéaire en fonction de l'inverse de la température, confirme bien la nature du terme paramagné-

tique dû à l'existence de centres localisés dont la susceptibilité suit la loi de Curie.

La figure 23 montre qu'à mesure que H.T.T. augmente, la pente de la droite $\overline{\chi} = f(\frac{1}{T})$ croît, devient maximale à H.T.T. = 700°, puis diminue. On en déduit que le nombre de centres paramagnétiques passe lui aussi par un maximum aux environs de H.T.T. = 700°, puis décroît.

Au cours d'un précédent travail (35), nous avions observé, pour certains échantillons, un remarquable déclin du diamagnétisme au voisinage de 80°K, pour lequel nous n'avions pas pu proposer d'explication. L'amélioration de la sensibilité de l'appareil de mesure nous a permis de constater qu'à ce phénomène correspond une absorption de gaz qui se traduit par une augmentation de poids de l'échantillon. L'abaissement du diamagnétisme s'explique alors par la fixation d'oxygène (paramagnétique) sur le carbone à basse température.

Il apparaît donc que le vide réalisé à cette époque à l'intérieur de l'appareil (0,1 mm de Hg) était insuffisant du fait des propriétés absorbantes de ces carbones de "basse température", caractérisées par une importante surface B.E.T.

On a pu supprimer cet inconvénient en travaillant en atmosphère inerte (hélium) à une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique afin d'éviter toute entrée d'air dans l'appareil ou encore en opérant en ampoule scellée dans le cas de carbones particulièrement absorbants, tels que les noirs d'acétylène (36).

III - DETERMINATION DES COMPOSANTES DIAMAGNETIQUE ET PARAMAGNETIQUE DE LA SUSCEPTIBILITE.

L'ensemble des résultats précédents nous a permis de confirmer l'existence de centres paramagnétiques dont le nombre, maximal aux environs de 700°, décroît progressivement quand H.T.T. s'élève.

La susceptibilité magnétique moyenne $\overline{\chi}$ des carbones de "basse température" est la somme de deux composantes distinctes :

- $\overline{\chi}_D$: terme diamagnétique qui est la somme du diamagnétisme sensiblement isotrope des atomes de carbone et des électrons σ assurant les liaisons C-C localisées et C-H et du diamagnétisme anisotrope des électrons π des systèmes aromatiques. $\overline{\chi}_D$ est donc indépendant de la température.

- χ_P : terme paramagnétique des électrons non appariés.

$\overline{\chi}_D$ étant indépendant de la température et χ_P tendant vers zéro avec $\frac{1}{T}$, l'extrapolation de la droite $\overline{\chi} = f(\frac{1}{T})$ pour une température infinie, permet la détermination de $\overline{\chi}_D$. La contribution paramagnétique χ_P est alors obtenue en retranchant de $\overline{\chi}$ la valeur de $\overline{\chi}_D$ ainsi obtenue.

Les deux contributions $\overline{\chi}_D$ et χ_P étant ainsi déterminées séparément, l'étude de leur évolution respective en fonction de H.T.T. va permettre de préciser les considérations qualitatives précédentes.

A. VARIATION DE χ_P EN FONCTION DE H.T.T. (Fig. 24)

L'évolution de χ_P est caractérisée par l'existence d'un maximum à H.T.T. = 700° ; au-delà de H.T.T. = 750°, cette contribution décroît rapidement. Sur la figure 24 on a porté en ordonnées, le nombre de centres paramagnétiques par gramme de carbone : $N = \frac{3kT}{\mu_B^2} \cdot \chi_P$ (μ_B étant le magnéton de Bohr).

Les valeurs de N ainsi obtenues sont en accord raisonnable avec les valeurs issues des mesures de R.P.E. (37). Il faut, toutefois, remarquer que les évaluations par R.P.E. sont grandement influencées par les conditions expérimentales : l'existence de l'"effet oxygène" nécessite un dégazage poussé de l'échantillon et il n'est pas exclu que ce traitement ait pour effet de créer de nouveaux centres. Il a été montré (37), qu'à la suite d'un dégazage à 250°C pendant quatre heures sous un vide de l'ordre de 10^{-2} mm de Hg, la susceptibilité paramagnétique mesurée par R.P.E. était beaucoup trop élevée pour être compatible avec la

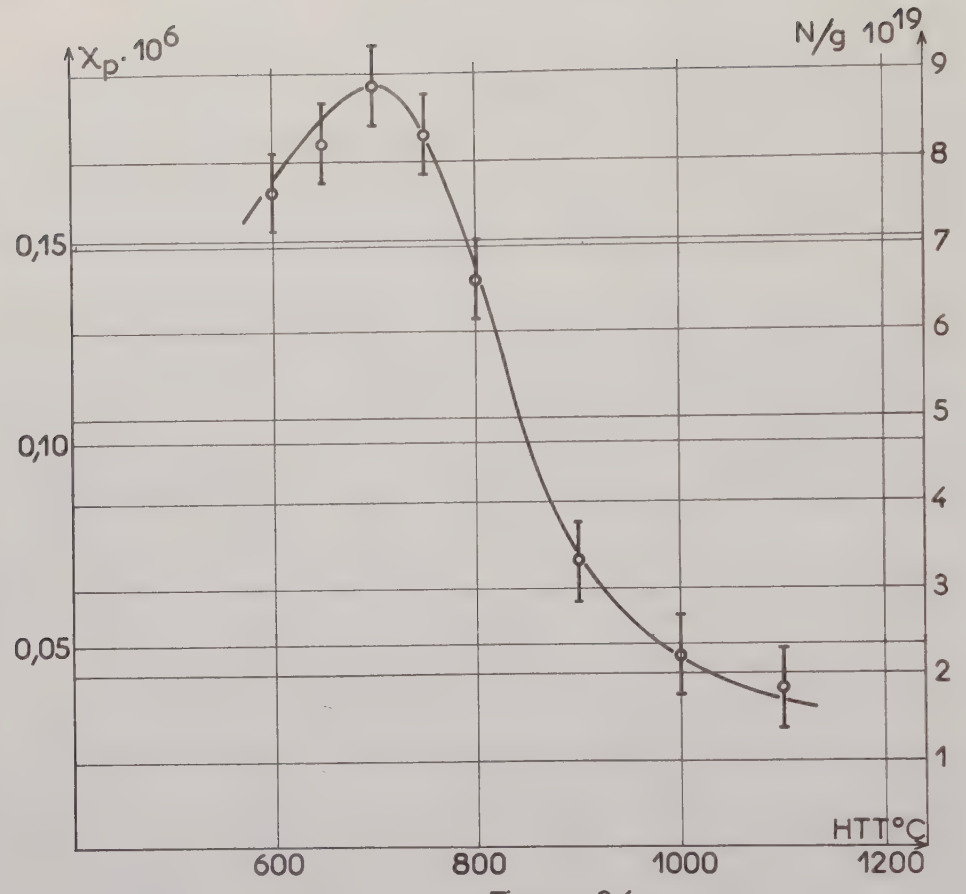


Figure. 24 -

susceptibilité spécifique $\overline{\chi}$ évaluée par mesure statique.

Enfin, l'étude par R.P.E. des échantillons de H.T.T. $\geqslant$ 900° montre que la variation thermique de la susceptibilité paramagnétique de ces corps n'obéit pas à la loi de Curie (7). Cet écart significatif, qui semble indiquer la présence de quelques centres délocalisés, comme l'ont suggéré BLAYDEN et WESTCOTT (7), ne peut toutefois être mis en évidence par l'étude du diamagnétisme, du fait de la faible importance de χ_P devant la composante diamagnétique, dans le cas de ces carbones.

La détermination de χ_P permet donc de confirmer la nature du paramagnétisme qui se manifeste aux environs de H.T.T. = 700°C. Elle montre que les centres paramagnétiques (provenant sans doute des liaisons brisées par le départ des atomes d'hydrogène ou de carbone lors du trai-

tement thermique) sont localisés : leur paramagnétisme suit la loi de Curie.

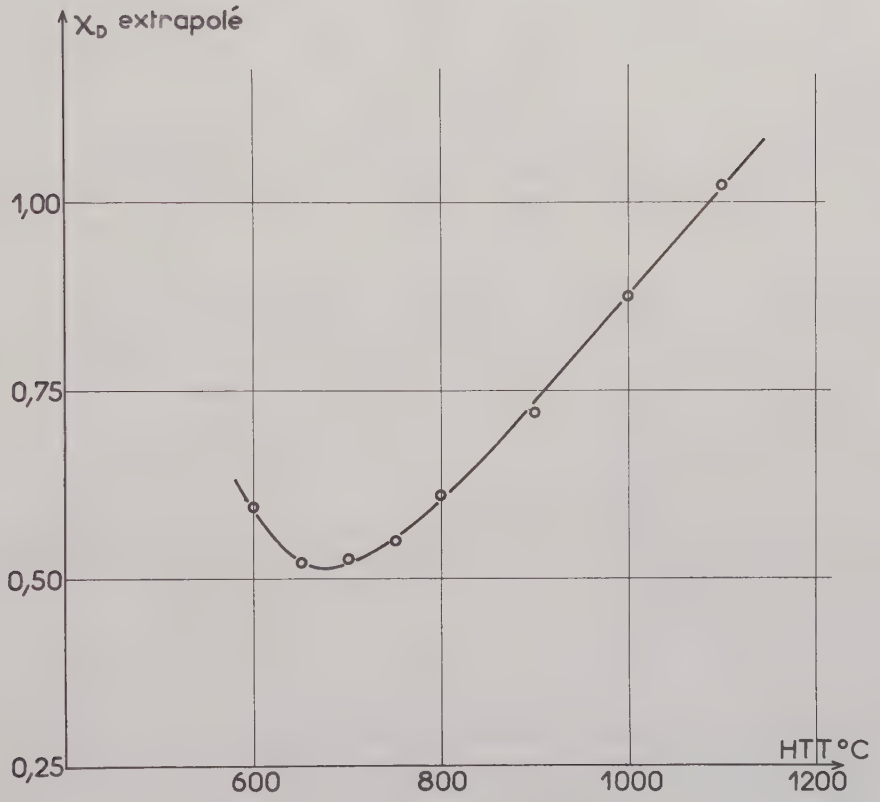


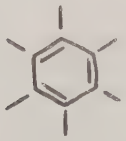
Figure. 25.

B. VARIATION DE $\overline{\chi}_D$ EN FONCTION DE H.T.T. (Fig. 25).

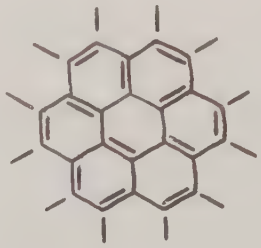
Dans la région 600°-700°, on observe une décroissance de la contribution diamagnétique $\overline{\chi}_D$ dont la valeur passe de - 0,60 à - $0{,}52.10^{-6}$. Puis, dès H.T.T. = 750°C, s'amorce une croissance régulière.

Si l'on admet que la pyrolyse a pour effet de transformer l'anthracène initial en un carbone essentiellement constitué de couches carbonées identifiables à des molécules aromatiques condensées, la décroissance de $\overline{\chi}_D$ peut s'interpréter en supposant que ces couches carbonées perdent partiellement leur caractère aromatique.

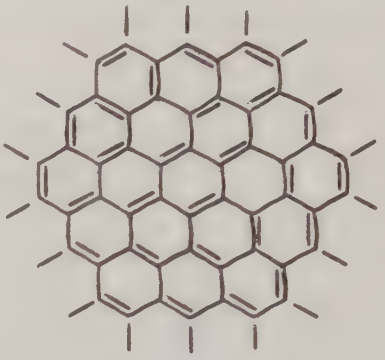
En effet, considérons les molécules obtenues par condensation autour d'un cycle central :



n = 1



n = 2



n = 3

Une telle molécule, définie par l'indice n possède :

- 6 n^2 atomes de carbone
- 6 n atomes d'hydrogène
- 3 n (n - 1) + 1 noyaux aromatiques
- 3 n^2 doubles liaisons (si l'on suppose la molécule non conjuguée).

Sa masse moléculaire est $M = 72\ n^2 + 6\ n$.

Nous pouvons alors calculer la susceptibilité moléculaire moyenne au moyen de la sustématique de Pascal révisée (38). Nous utiliserons les susceptibilités atomiques et les incréments de structure suivants :

$$\chi_C = -7{,}4$$
$$\chi_H = -2{,}0$$
$$\lambda_{C=C} = 5{,}5$$
$$\lambda\varphi = -15{,}1$$

exprimés en u.e.m. CGS au facteur 10^6 près.

Dans ces conditions, la susceptibilité spécifique moyenne s'exprime :

$$\bar{\chi}_S = \frac{\bar{\chi}_M}{M} = \frac{-6n^2.7{,}4 - 6n.2{,}0 + 3n^2.5{,}5 - [3n\ (n-1) + 1]\ .\ 15{,}1}{72n^2 + 6\ n}\ 10^{-6}$$

$\bar{\chi}_S$ est une fonction décroissante de n et, si l'on peut penser que la croissance de $|\bar{\chi}_D|$ dans la région de H.T.T. > 750°C traduit bien une condensation de plus en plus importante des couches carbonées, le minimum de

la courbe $|\bar{\chi}_D| = f(H.T.T.)$ ne peut s'interpréter en tenant seulement compte de la taille des ensembles aromatiques. En effet, les valeurs obtenues pour $\bar{\chi}_D$ dans la région 600-800°, voisines de $0,6.10^{-6}$ sont nettement inférieures à la susceptibilité moyenne du benzène ($\bar{\chi} = -0,70.10^{-6}$).

Il faut alors admettre que le début de la carbonisation s'accompagne d'un affaiblissement du caractère aromatique des couches carbonées élémentaires.

Envisageons par exemple la transformation totale d'une molécule aromatique en forme quinonique :

L'étude expérimentale des dérivés quinoniques (39) a montré que la substitution d'un noyau quinonique à un noyau aromatique provoque un abaissement du diamagnétisme. Il est possible de rendre compte de cet abaissement en attribuant à l'incrément de structure $\lambda\varphi$ une valeur nulle dans le cas du noyau quinonique.

Nous calculerons donc la susceptibilité moléculaire moyenne des molécules de forme quinonique à partir de la systématique de Pascal révisée, sans tenir compte de l'incrément de structure $\lambda\varphi$.

Le passage de la forme aromatique à la forme quinonique entraîne donc une variation de la susceptibilité moyenne :

$$\Delta\bar{\chi}_S = \frac{[3\ n\ (n-1) + 1].\ 15,1}{72\ n^2 + 6\ n}\ .10^{-6}$$

à la condition de négliger la variation du nombre de doubles liaisons dont la contribution à $\Delta\bar{\chi}_S$ est faible.

Si nous admettons que le carbone est constitué d'ensembles carbonés existant, soit sous forme aromatique pure, soit sous forme quinonique pure, nous pouvons estimer la proportion de chacune des deux formes à partir de la valeur expérimentale de $\bar{\chi}_D$

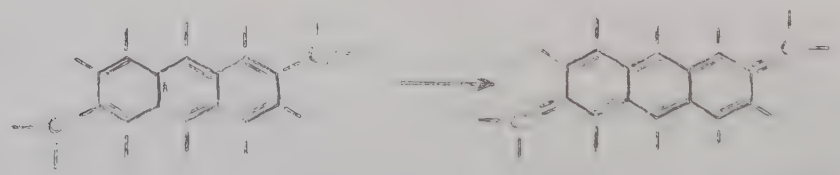
$$\bar{\chi}_D = \alpha . \bar{\chi}_{s\ quino.} + (1 - \alpha) . \bar{\chi}_{s\ aromat.}$$
$$= \bar{\chi}_{s\ aromat.} - \alpha \Delta \bar{\chi}_s$$

α étant la proportion de forme quinonique.

On observe alors que, pour les échantillons de H.T.T. 600 et 650°, dont les valeurs de $\bar{\chi}_D$ sont respectivement -0,60 et $-0,52.10^{-6}$, le calcul conduit à des valeurs de α voisines de 0,60 pour H.T.T. = 600, de 0,80 pour H.T.T. = 650, quelle que soit la taille de l'ensemble carboné, si $n > 2$.

La décroissance de $\bar{\chi}_D$ dans les premiers stades de la carbonisation correspondrait donc à une transformation presque totale des formes aromatiques en formes quinoniques.

On peut remarquer que cette transformation est favorisée par l'apparition d'électrons σdésappariés sur les groupes fixés aux carbones périphériques. La rupture simultanée de deux liaisons C-C ou C-H d'un même ensemble aromatique fait apparaître deux électrons "célibataires". Ceux-ci peuvent piéger deux électrons π pour former des doubles liaisons. Du même coup, tout le système aromatique devient quinonique, et les deux électrons désappariés disparaissent.



Il est alors logique de constater que le diamagnétisme $\bar{\chi}_D$ est d'autant plus faible que le parapagnétisme χ_P est plus important. En ef-

fet, la rupture des liaisons C-H et C-C est également à l'origine du paramagnétisme.

Malgré le caractère très schématique du modèle choisi, il semble que l'évolution de la composante diamagnétique $\overline{\chi}_D$ dans la région $600° \leqslant H.T.T. \leqslant 700°C$, soit due à une atténuation importante du caractère aromatique des couches carbonées élémentaires.

Au-delà de $H.T.T. = 750°C$, la croissance de $\overline{\chi}_D$ traduit la réorganisation progressive des systèmes carbonés en un réseau aromatique condensé de dimensions croissantes. L'élimination des groupes latéraux permet alors la soudure des couches les unes aux autres : on observe à la fois la disparition des formes quinoniques et l'élimination des centres paramagnétiques.

La croissance de $\overline{\chi}_D$ est l'effet résultant de l'accroissement de la taille des systèmes carbonés et de la restauration du caractère aromatique de ces systèmes.

IV - CONCLUSION.

Il ressort de cette étude que le comportement magnétique des carbones d'anthracène est qualitativement analogue à celui des carbones étudiés par d'autres chercheurs dans le même domaine de température de traitement.

L'étude de la variation thermique de la susceptibilité moyenne $\overline{\chi}$ a confirmé la nature du paramagnétisme qui se manifeste aux environs de $H.T.T. = 700°$: elle montre que les centres paramagnétiques (provenant sans doute des liaisons brisées par le départ des atomes d'hydrogène ou de carbone lors du traitement thermique) sont localisés : leur paramagnétisme suit la loi de Curie.

L'exploitation des courbes : $\overline{\chi} = f(\frac{1}{T})$ nous a permis de déterminer

séparément les deux contributions paramagnétique χ_P et diamagnétique $\overline{\chi}_D$ de la susceptibilité moyenne $\overline{\chi}$. Nous avons ainsi pu montrer que l'évolution du seul paramagnétisme ne permettait pas d'expliquer l'existence du minimum de la courbe : $\overline{\chi} = f(H_o T_o T_o)$ dû en partie à la décroissance du terme $\overline{\chi}_D$, décroissance dont l'une des causes est vraisemblablement l'apparition de formes quinoniques au sein du carbone. Nous avons enfin confirmé que la croissance de la susceptibilité moyenne $\overline{\chi}$ dans le domaine 750-1100° correspond bien à un accroissement de $\overline{\chi}_D$ malgré la disparition progressive des centres paramagnétiques, et, par suite, traduit le commencement de la réorganisation du carbone.

BIBLIOGRAPHIE

1 - P. CORRIEZ - Thèse - Paris 1937

2 - M. MIWA - Sc. Rep. of the Tohoku Univ. 23 242 (1934)

3 - H.T. PINNICK - Phys. Rev. 94 319 (1954)
H.T. PINNICK & P. KIIVE - Phys. Rev. 102 58 (1956)

4 - A. MARCHAND - Thèse - Paris 1957
C.R. Acad. Sc. 238 460 et 1645 (1954)
238 1609 (1954)
A. PACAULT & A. MARCHAND - C.R. 241 489 (1955)
Proc. 3e Conf. Buffalo p. 37 (1957)

5 - H. HONDA & K. OUCHI - Rep. of the Resources Rech. Inst. Tokio (1952)
Sc. Rep. Tohaku Univ. 37 55 (1953)
J. fuel Soc. Japan 33 579 (1954)
36 159 (1957)
H. HONDA, K. OUCHI & NAGAÏA - J. Chem. Soc. Japan 74 720 & 802 (1953)
H. HONDA, K. OUCHI & HIROSE - J. Chem. Soc. Japan 76 154 (1955)
H. HONDA, K. OUCHI & TOYODA - J. Chem. Soc. Japan 76 361 (1955)

6 - H. AKAMATU & MATSUNAGA - Tanso 3 49 (1953)
H. AKAMATU & Coll. - Bull. Chem. Soc. Japan 29 574 (1956)

7 - W.F.K. WYNNE-JONES, H.E. BLAYDEN & R. ILEY - Brennstoff Chemie 33
268 (1952)
A.F. ADAMSON & H.E. BLAYDEN - Proc. 3rd Carbon Conf. p. 147 (1957)
Ind. Carbon & Graphite Conf. London p. 165 (1957)
H.E. BLAYDEN & D.T. WESTCOTT - Proc. of 5th Carbon Conf. 2 97 (1961)

8 - P. KIIVE & S. MROZOWSKI - Proc. of 3rd Carbon Conf. p. 165 (1957)

9 - H. HONDA - Proc. of 3rd Carbon Conf. 159 (1957)

10 - E. POQUET, N. LUMBROSO, J. HOARAU, A. MARCHAND, A. PACAULT & J. SOULE
J. Chim. Phys. 57 866 (1960)

11 - M. MAZZA - J. Chim. Phys. 721 (1964)

12 - C.R. KINNEY, R.C. NUNN & P. WALKER - Ind. Eng. Chem. 49 880 (1957)
C.R. KINNEY - Proc. 2nd Carbon Conf. 83 (1955)

13 - WEISS - J. de Phys. et du Radium 5 1275, 744 et 895 (1911)

14 - A. PACAULT, A. VANKERCKHOVEN, J. HOARAU & J. JOUSSOT-DUBIEN - J. Chim. Phys. 49 470 (1952)

15 - J. JOUSSOT-DUBIEN - Thèse - Bordeaux 1957

16 - J. BAUDET - Thèse - Bordeaux 1961

17 - J. MAIRE & J. MERING - J. Chim. Phys. 57 803 (1960)

18 - J.W. Mc CLURE - Phys. Rev. 119 606 (1960)

19 - E. POQUET - Thèse - Bordeaux 1963
J. Chim. Phys. 60 566 (1963)

20 - J.W. Mc CLURE - Sympcsium on Carbon. Tokio 1964 I-4

21 - N. GANGULI & K.S. KRISHNAN - Proc. Roy. Soc. London A177 168 (1941)

22 - L. LANDAU - Zeit für Phys. 64 629 (1930)

23 - E.C. STONER - Proc. Roy. Soc. London A152 672 (1935)

24 - J.C. SLONCZEWSKI & P.R. WEISS - Phys. Rev. 109 272 (1958)

25 - S. MROZOWSKI - Phys. Rev. 86 251 (1952)

26 - H.T. PINNICK - Proc. of 1st Carbon Conf. 3 (1953)

27 - E. POQUET & A. PACAULT - Carbon 1 (1) 71 (1963)

28 - A. MARCHAND - Carbon 1 (1) 75 (1963)

29 - A. PACAULT & Coll. - J. Chim. Phys. 57 892 (1960)

30 - J.V. ZANCHETTA - Thèse - Bordeaux 1965

31 - A. MARCHAND & P. DELHAES - C.R. Acad. Sc. 256 3296 (1963)

32 - J. CHERVILLE - Thèse - Bordeaux 1965

33 - J.W. Mc CLURE - Phys. Rev. 104 - 666 (1956)

34 - P.A. CAVELL & N. BERKOWITZ - Fuel (1960) 39 401
N. BERKOWITZ, P.A. CAVELL & R.M. ELOFSON - Fuel 40 279 (1961)

35 - A. MARCHAND, F. BOY & A. FORCHIONI - J. Chim. Phys. 59 1259 (1962)

36 - S. FLANDROIS - Thèse - Bordeaux 1966

37 - A. MARCHAND, P. DELHAES & J.V. ZANCHETTA - J. Chim. Phys. 60 688 (1963)

38 - P. PASCAL, A. PACAULT & J. HOARAU - C.R. 233 1078 (1953)

39 - J. HOARAU - Thèse - Paris 1954

DEUXIEME PARTIE

STRUCTURE ELECTRONIQUE DES CARBONES PREGRAPHITIQUES

INTRODUCTION

La graphitation est la transformation d'un carbone, constitué d'empilements désordonnés de couches carbonées identifiables à des molécules aromatiques condensées, en un graphite polycristallin.

Les électrons π étant responsables du comportement électronique particulier des carbures aromatiques et du graphite, il en sera de même pour les carbones prégraphitiques.

L'interprétation théorique quantitative des propriétés électroniques d'un carbone donné ne sera donc possible que dans la mesure où l'on disposera d'un modèle représentant, approximativement tout au moins, la structure électronique π de ces corps.

Mais, si la répartition des niveaux d'énergie des électrons π des molécules aromatiques et du graphite est assez bien connue, il n'en est pas de même de celle des carbones ; ces corps ne sont, en effet, ni des molécules simples comme les carbures aromatiques, ni des solides monocristallins comme le graphite.

Un certain nombre de modèles représentatifs de ces carbones aux différents stades de la graphitation ont, toutefois, été proposés. Dans la plupart des cas, ces modèles permettent de rendre compte, de façon satisfaisante, d'une propriété électronique.

Il paraissait donc utile de chercher, parmi ces modèles, ceux à partir desquels il serait possible d'interpréter l'ensemble des propriétés électroniques et, non plus, une seule propriété.

Nous avons donc entrepris, à partir de ces modèles, le calcul théorique de celles des propriétés électroniques qui ont fait l'objet d'études expérimentales sérieuses et précises (Diamagnétisme - Paramagnétisme - Effet Hall).

La comparaison des résultats expérimentaux et théoriques doit nous permettre d'éprouver la validité de chacun de ces modèles et, éventuellement, de définir, pour chaque type de carbone, celui à partir duquel il sera possible de rendre compte de l'ensemble des propriétés étudiées.

Le premier chapitre sera consacré à la description des modèles.

CHAPITRE I

STRUCTURE ELECTRONIQUE DES CARBONES PREGRAPHITIQUES

I - MODELE DE MROZOWSKI

En 1950, MROZOWSKI (1) a montré qu'il était possible d'interpréter qualitativement le comportement électronique des carbones en leur attribuant une structure électronique dont les caractéristiques essentielles sont les suivantes :

Les niveaux d'énergie des électrons π constituent deux demi-bandes continues, séparées par une bande d'énergie interdite de largeur ΔE.

La bande de valence est incomplètement remplie, même à 0° K.

La comparaison de cette représentation approximative à la structure électronique π des molécules aromatiques, d'une part, et à celle du graphite, d'autre part, conduit aux remarques suivantes :

a) Le fait de supposer les niveaux suffisamment proches pour constituer une bande continue, implique que les couches carbonées élémentaires constituant le carbone, ont une taille telle que l'espacement entre niveaux voisins est inférieur à kT. Un raisonnement simple permet d'évaluer grossièrement l'ordre de grandeur de la taille d'une molécule polycondensée telle que deux niveaux d'énergie électronique π voisins soient distants d'environ kT : Le calcul des niveaux d'énergie par la méthode des orbitales moléculaires montre que la distance entre le plus bas niveau d'énergie et le dernier niveau excité est au plus égale à 2β, (β : intégrale de résonance relative à deux atomes de carbone adjacents dont la valeur est voisine de 2,8 eV). Le nombre de niveaux étant égal aux nombres d'atomes, l'espacement moyen entre niveaux est donc :

$$\frac{2\beta}{n}$$

On déterminera n en écrivant :

$$\frac{2\beta}{n} \leqslant kT$$

à la température ordinaire : n = 250, nombre d'atomes qui correspond à une molécule aromatique de diamètre voisin de 30 Å.

Cette détermination approximative se trouve confirmée par l'étude magnétique des carbones : on constate, en effet, que le diamagnétisme devient fonction de la température dès que le «diamètre apparent» La du carbone est voisin de 40 - 50 Å.

b) La structure électronique π des carbones de La > 30 Å apparaît alors comme celle d'un graphite imparfait. (Dimensions finies des plans carbonés. Existence de défauts au sein du réseau bidimensionnel).

En effet, l'introduction d'une bande d'énergie interdite semble justifiée par le fait que le carbone est constitué de systèmes carbonés de dimensions finies et l'existence du déficit électronique de la bande de valence est due au «piégeage» d'un certain nombre d'électrons π par les «trappes» créées, soit, dans les couches graphitiques, soit, à la périphérie par la rupture des liaisons lors du départ des hétéroatomes. (Le déficit électronique de la bande de valence est généralement caractérisé par la distance du sommet de la bande au niveau de Fermi, désignée par ϵ_o).

Au cours de la graphitation, l'évolution de la structure électronique π des carbones se traduit donc par la décroissance de la largeur ΔE de la bande interdite (croissance bidimensionnelle) et par le remplissage de la bande de valence. (élimination des défauts). Au terme de la transformation, on retrouve la structure électronique du graphite monocristallin, les deux demi bandes se recouvrent légèrement et le déficit global d'électrons a disparu : électrons et trous coexistent en nombre égal à 0°K.

Ce modèle a permis l'évaluation approximative de ΔE et du déficit électronique, mais il ne peut conduire à une interprétation quantitative des propriétés électroniques : une telle interprétation suppose la connaissance de la relation : $E = f(k)$ et, par suite, de la densité de niveaux : N (E) au voisinage du niveau de Fermi.

Les essais d'interprétation théorique, qui ont suivi le travail de MROZOWSKI, ont conduit à l'élaboration de modèles qui peuvent être considérés comme des perfectionnements de ce premier modèle dans la mesure où ils font intervenir les notions de bande interdite et de déficit électronique.

Nous distinguerons deux catégories :

- Les modèles dérivés du modèle de SLONCZEWSKI et WEISS
- Les modèles bidimensionnels à masse effective constante.

II - MODELES DERIVES DU MODELE SLONCZEWSKI ET WEISS

A - STRUCTURE ELECTRONIQUE DU GRAPHITE - MODELE DE SLONCZEWSKI - WEISS

Le réseau cristallin du graphite est hexagonal ; les plans graphitiques distants de 3,354 Å se succèdent en ordre alterné de telle manière que dans le même plan existent 2 types d'atomes : les atomes A qui ont un voisin à 3,354 Å dans le plan voisin, et les atomes B qui n'en ont pas. La maille du réseau est un prisme droit, de hauteur : $c_o = 6{,}708$ Å, dont la base est un losange de côté : $a_o = 2.46$ Å et d'angle au sommet égal à 60°. Chaque maille contient 4 atomes de carbone (fig. 1).

Dans l'espace réciproque aux axes de coordonnées ox, oy et oz (oz étant parallèle à l'axe C du graphite, ox et oy parallèles aux plans graphitiques), la première zone de Brillouin est représentée par un prisme hexagonal aplati de hauteur $\frac{2\pi}{c_o}$ (fig. 2).

Soit k_z et K ; les projections sur Oz et sur le plan xoy du vecteur «nombre d'onde» de l'électron ; l'origine des vecteurs k étant choisie au milieu K de l'arête H.K.H. de la zone. SLONCZEWSKI et WEISS (2) ont montré que :

L'énergie électronique totale E_t, qui dépend de k_z et de K peut au voisinage de l'arête H.K.H. être décomposée en deux termes : $E_z(k_z)$ et E (K) tels que :

- $E_z(k_z)$ ne dépende que de k_z
- E (K) dépende à la fois de k_z et de K mais s'annule pour K = 0

$$E_t = E_z(k_z) + E(K)$$

$E_z(k_z)$ représente la variation de l'énergie électronique le long de l'arête H.K.H. et peut prendre les valeurs :

$$E_1 = \Delta - 2\gamma_1 \cos\varphi$$
$$E_2 = \Delta - 2\gamma_1 \cos\varphi$$
$$E_3 = E_{31} = E_{32} = 2\gamma_2 \cos^2\varphi$$

avec $\varphi = \frac{c_o \cdot k_z}{2}$

Les niveaux d'énergie E_3 ont un degré de dégénérescence égal à 2.

Les variations de l'énergie au voisinage de l'arête H.K.H. sont représentées par les 2 équations

$$(1) \qquad (E - E_1)(E - E_3) = \frac{3}{4} a_o^2 \gamma_o^2 K^2$$

$$(2) \qquad (E - E_2)(E - E_3) = \frac{3}{4} a_o^2 \gamma_o^2 K^2$$

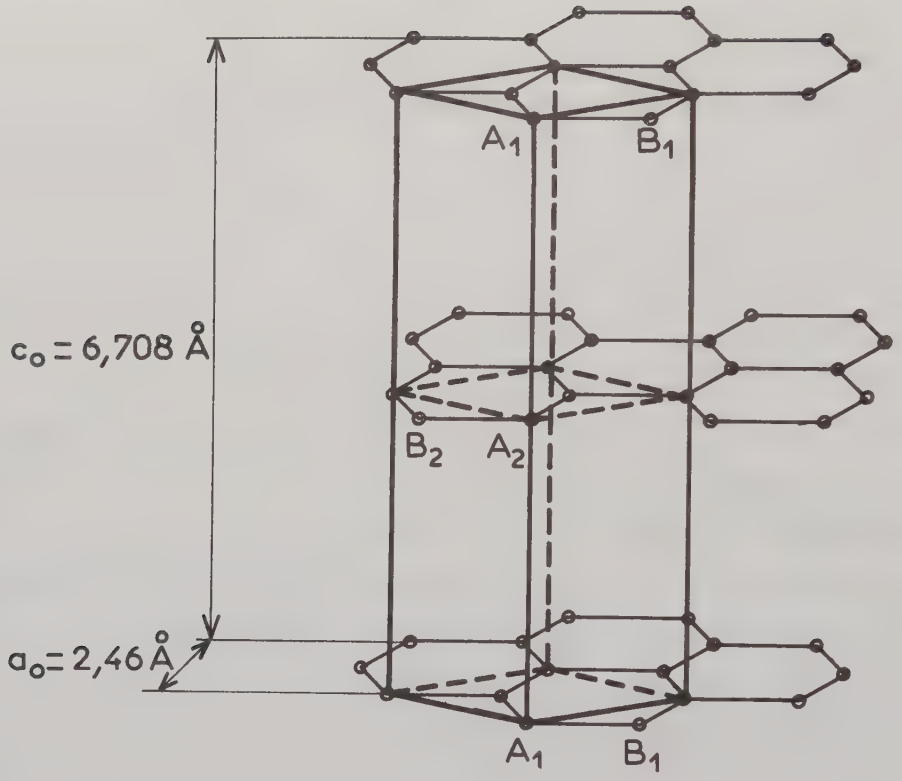


Fig. 1 - Structure du graphite hexagonal.

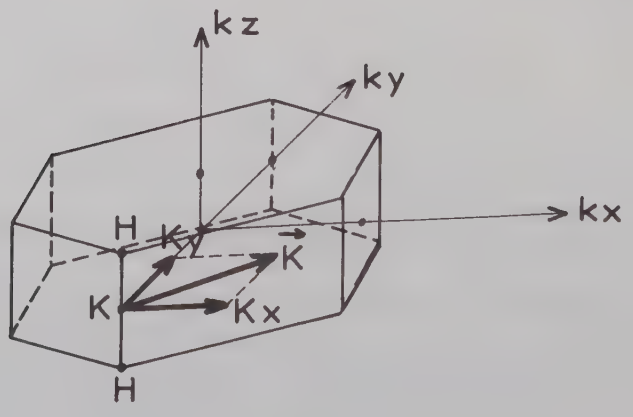


Fig. 2 - Zone de Brillouin du graphite.

Pour une valeur donnée de k_z, E = f (k) est représenté par quatre branches d'hyperboles :

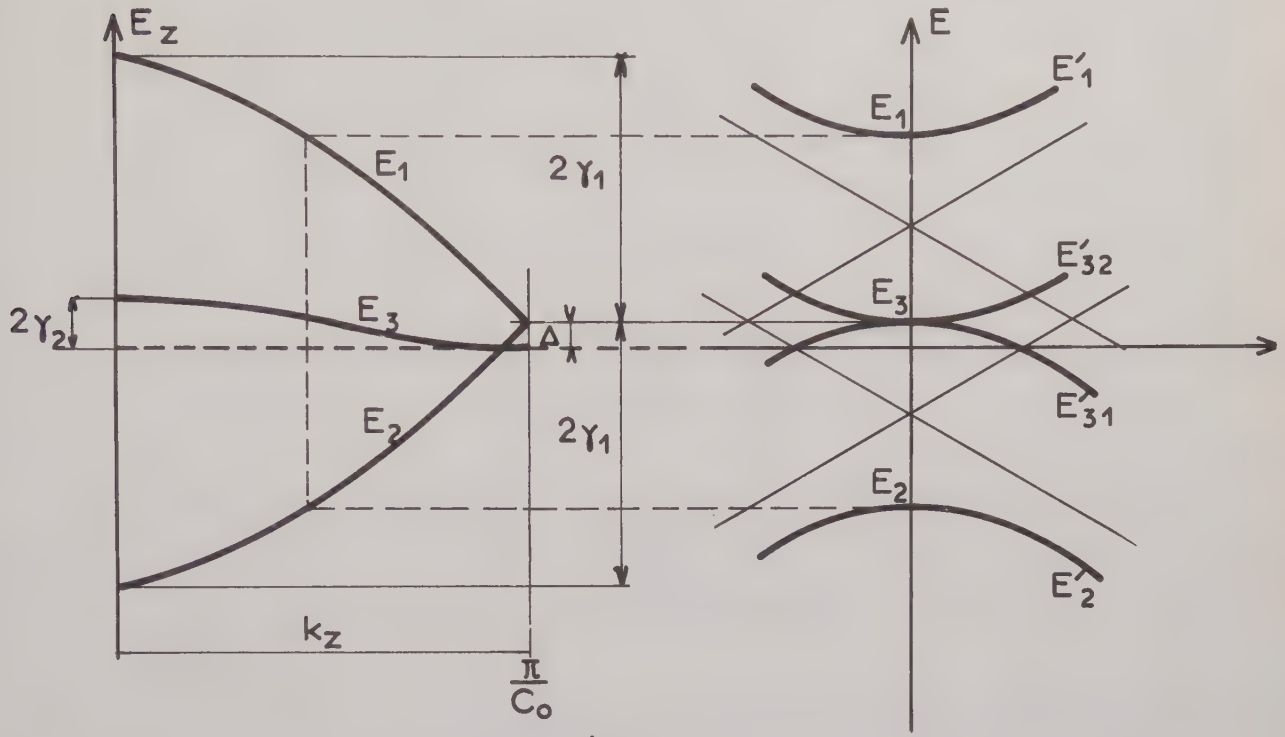


Figure . 3

Les niveaux d'énergie des électrons π du graphite se répartissent donc en quatre sous-bandes : E'_1, E'_2, E'_{31} et E'_{32} constituant deux à deux la bande de valence et la bande de conduction (la maille contient, en effet, quatre atomes de carbone).

Dans ce modèle interviennent les paramètres γ_o, γ_1, γ_2 et Δ définis comme suit :

γ_o : intéraction entre atomes de carbone voisins d'un même plan (γ_o = 2,8 eV)

γ_1 : intéraction entre atomes de carbone du type A voisins de plans voisins (γ_1 = 0,27 eV)

γ_2 : intéraction entre atomes de carbone du type B appartenant à deux plans second voisins. (sa valeur est voisine de 0,02 eV)

Δ : traduit l'existence de sites atomiques distincts A et B (sa valeur est voisine de 0,02 eV).

Les valeurs attribuées à ces différents paramètres sont celles qui ont permis à Mc CLURE (3) de rendre compte des propriétés électroniques du graphite et, plus particulièrement, du diamagnétisme. La figure 4 illustre la signification de ces divers paramètres.

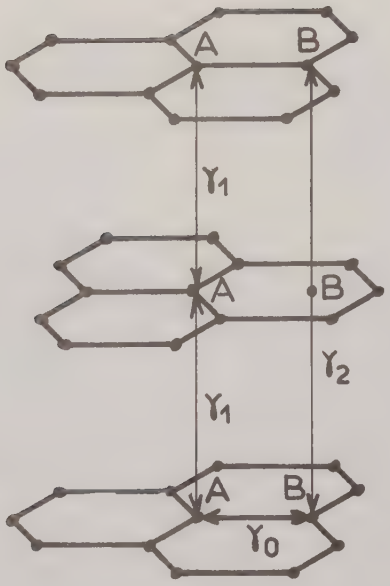


Figure - 4

Nous avons négligé ici plusieurs paramètres d'intéraction intervenant dans le modèle complet de SLONCZEWSKI et WEISS, mais le modèle simplifié que nous avons présenté reste, tout de même, très voisin de celui-ci, et permet d'interpréter la plupart des propriétés électroniques du graphite monocristallin.

B. STRUCTURE ELECTRONIQUE DES CARBONES

L'un des principaux résultats de l'étude de la graphitation est la mise en évidence de deux domaines distincts dans l'évolution des propriétés cristallographiques et électroniques des carbones.

Dans un premier domaine (H.T.T. < 2000° pour le coke G.F.E.C.), le traitement thermique a pour effet la croissance du «diamètre apparent» La du carbone, qui passe de 50 Å (H.T.T. = 1500°) à 120 Å (H.T.T. = 2000°).

La distance entre plans, d_{002}, décroît de 3,44 Å à 3,40 Å, mais reste nettement supérieure à 3,354 Å, valeur caractéristique du graphite.

Le carbone, constitué de plans carbonés non ordonnés les uns par rapport aux autres, en interactions faibles du fait de leur distance respective supérieure à 3,354 Å est dit «totalement turbostratique».

Dans le second domaine (H.T.T. > 2 000° C), le processus de développement bidimensionnel s'accompagne d'une mise en place progressive de l'arrangement tripériodique propre au graphite hexagonal : la décroissance de d_{oo_2}, traduit l'intervention d'interactions de plus en plus importantes entre plans carbonés

Un carbone donné, peut donc, être considéré comme le produit d'une transformation hypothétique du graphite, transformation qui aurait pour effets :

La réduction de la taille des plans graphitiques et l'introduction de défauts dans le réseau plan.

L'augmentation de la distance entre plans, et, par suite un affaiblissement des interactions entre ces plans qui n'ont plus l'arrangement régulier caractéristique du graphite.

Ces deux processus, régissant l'évolution de la structure, conditionnent la répartition des niveaux d'énergie électronique des carbones.

La structure électronique d'un carbone pourra donc être définie à partir de celle du graphite

en adoptant les deux hypothèses définissant le modèle de MROZOWSKI : bande interdite et déficit électronique, pour rendre compte de la transformation au niveau du plan graphitique.

- en conservant à l'expression de l'énergie électronique la même forme que dans le modèle de SLONCZEWSKI et WEISS, les paramètres d'interaction entre plans étant affectés de valeurs d'autant plus faibles que le carbone sera plus turbostratique.

Du fait de la nature turbostratique de la structure des carbones, il n'y a plus lieu de distinguer sites atomiques A et B, le paramètre Δ perd donc sa signification. D'autre part, les paramètres d'interactions déjà faibles dans le cas du graphite pourront être négligés ; en particulier γ_2. Enfin, le paramètre γ_1 dont la valeur est voisine de 0,27 eV pour le graphite, prendra une valeur d'autant plus faible que le carbone sera plus turbostratique.

Chaque modèle sera donc défini par les paramètres qu'il fera intervenir et la relation : $E = f(k)$ qui en résultera.

a) Modèle du Graphite turbostratique déficitaire (4)

Ce modèle s'applique aux carbones à structure bidimensionnelle très

développée, partiellement turbostratique. Il fait donc intervenir les paramètres : γ_o *, γ_1 et ϵ_o.

1) Energie électronique

Les variations de l'énergie sont définies par les deux équations (1) et (2) (p. 71) :

$$(E - E_1)(E - E_3) = \frac{3}{4} a_o^2 \gamma_o^2 K^2$$

$$(E - E_2)(E - E_3) = \frac{3}{4} a_o^2 \gamma_o^2 K^2$$

avec :

$$E_1 = -E_2 = 2\gamma_1 \cos \varphi$$

$$E_3 = 0$$

et représentées par la fig. 5.

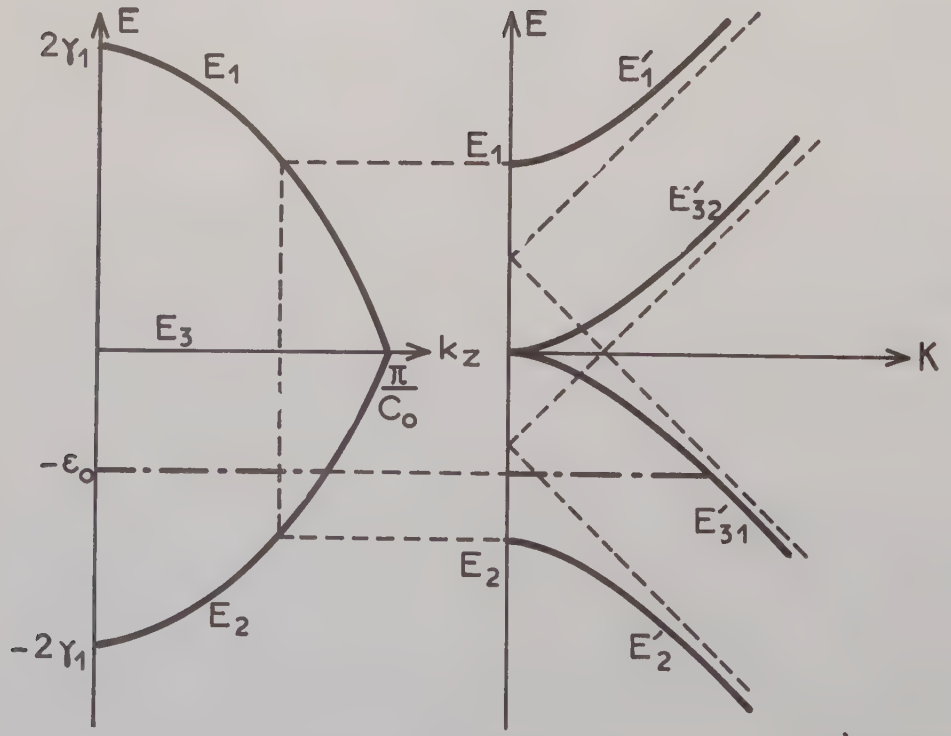


Figure - 5

2) Densité de niveaux

L'expression de la densité de niveaux d'énergie : N (E) par unité de volume en fonction de l'énergie électronique E est donnée par les relations

* γ_o ne doit pas être considéré comme un véritable paramètre : sa valeur, liée à la longueur de liaison C-C quasi constante, sera toujours prise égale à 2,8 eV.

suivantes, établies dans l'appendice I :

$$|E| > 2\gamma_1 \qquad N(E) = B\,|E|$$

$$0 < E < 2\gamma_1 \qquad N(E) = B\left[E\left(1 - \frac{\varphi_1}{\pi}\right) + \frac{\gamma_1}{\pi}\sin\varphi_1\right]$$

$$0 > E > -2\gamma_1 \qquad N(E) = -B.\left[E\left(1 - \frac{\varphi_1}{\pi}\right) - \frac{\gamma_1}{\pi}\sin\varphi_1\right]$$

en posant :

$$B = \frac{16}{3\pi a_0^2 \gamma_0^2 c_0}$$

l'angle φ_1 étant défini par $\cos\varphi_1 = \dfrac{|E|}{2\gamma_1}$

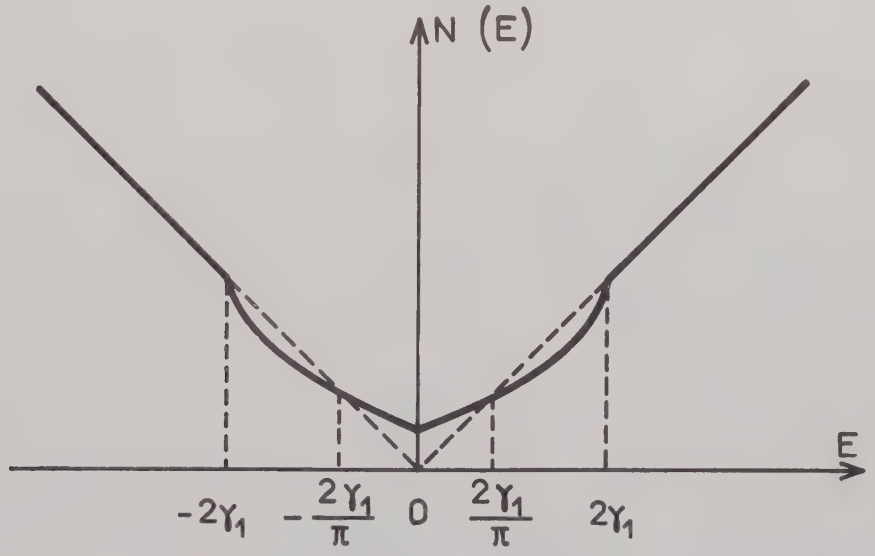


Figure - 6

On remarquera que la variation de N (E) en fonction de E, est convenablement représentée par les expressions approchées suivantes :

$$|E| > \frac{2\gamma_1}{\pi} \qquad N(E) = B.\,|E|$$

$$0 < |E| < \frac{2\gamma_1}{\pi} \qquad N(E) = B.\left[\frac{|E|}{2} + \frac{\gamma_1}{\pi}\right]$$

Cette représentation par des droites, qui constitue une bonne approximation, comme le montre la fig. 6, présente l'avantage de simplifier grandement les calculs, ainsi que nous le verrons plus loin.

Le modèle du «Graphite Turbostratique déficitaire» a permis de rendre compte de façon satisfaisante du diamagnétisme des pyrocarbones (5).

b) Modèle du carbone Turbostratique (6)

Ce modèle fait intervenir les paramètres γ_0 , γ_1, ΔE et ϵ_0 . L'introduction de ΔE permet l'application à l'ensemble des carbones et, non plus, à un type particulier comme dans le modèle précédent.

Nous envisageons donc successivement deux cas

Les carbones du deuxième domaine de graphitation, partiellement turbostratiques, pour lesquels la valeur de γ_1 sera comprise entre 0 et 0,27 eV.

Les carbones du premier domaine de graphitation, totalement turbostratiques . ($\gamma_1 = 0$)

$0 < \gamma_1 < 0.27$ eV

1) Energie électronique

On rend compte de l'existence d'une bande d'énergie interdite de largeur ΔE entre bande de valence et bande de conduction en modifiant les valeurs de l'énergie électronique le long de l'arete H.K.H. Compte tenu de l'introduction à priori d'une bande interdite de largeur ΔE, on est amené à poser

$$E_1 = \frac{\Delta E}{2} + 2\,\gamma_1 \cos\varphi$$

$$E_2 = -\frac{\Delta E}{2} - 2\,\gamma_1 \cos\varphi$$

$$E_{32} = -E_{31} = \frac{\Delta E}{2}$$

ce qui lève la dégénérescence des niveaux E_3.

Les variations de l'énergie en fonction de K. sont toujours régies par les deux équations (1) et (2), compte tenu de l'hypothèse faite p. 75.

$$(E-E_1)(E-E_3) = \frac{3}{4}\,a_0^2\,\gamma_0^2\,K^2$$

$$(E-E_3)(E-E_3) = \frac{3}{4}\,a_0^2\,\gamma_0^2\,K^2$$

et sont représentées par la fig. 7.

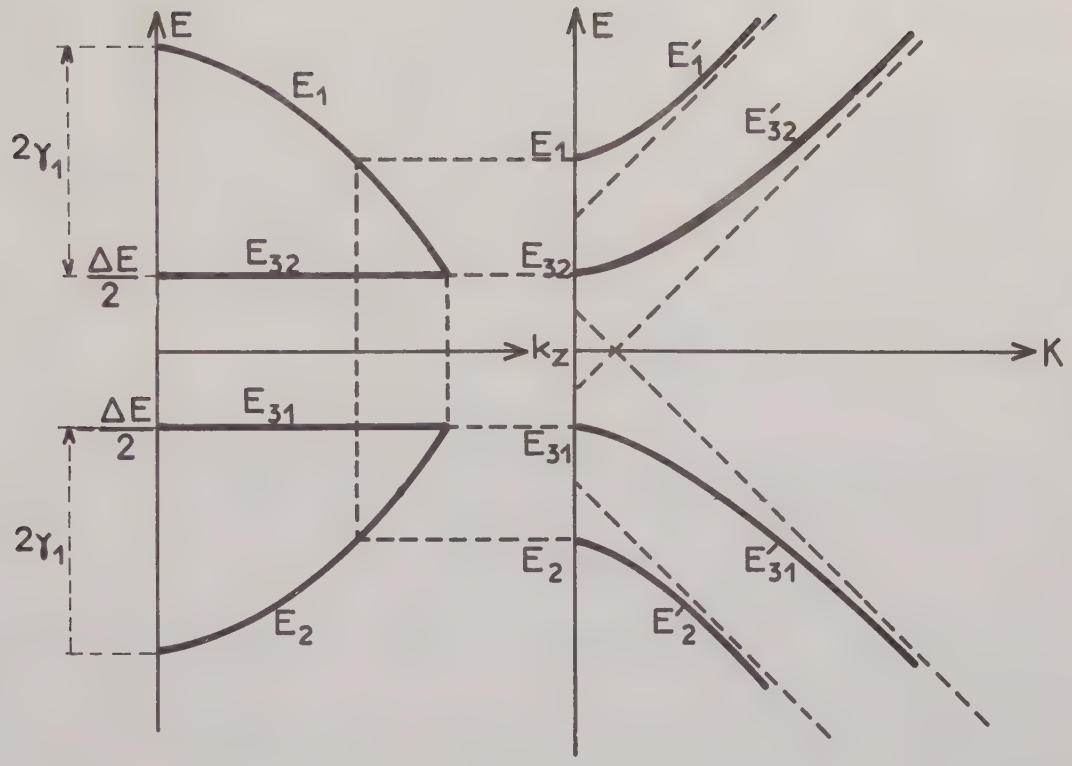


Figure. 7

2) Densité de niveaux

La densité de niveaux d'énergie par unité de volume : N (E), s'exprime en fonction de l'énergie par :

$$|E| > 2\gamma_1 + \frac{\Delta E}{2} \qquad N(E) = B\,|E|$$

$$\frac{\Delta E}{2} < E < 2\gamma_1 + \frac{\Delta E}{2} \qquad N(E) = B\left[E\left(1 - \frac{\varphi_1}{\pi}\right) + \frac{\gamma_1}{\pi}\sin\varphi_1\right]$$

$$-\frac{\Delta E}{2} > E > -2\gamma_1 - \frac{\Delta E}{2} \qquad N(E) = -B\left[E\left(1 - \frac{\varphi_1}{\pi}\right) - \frac{\gamma_1}{\pi}\sin\varphi_1\right]$$

avec $\cos\varphi_1 = \dfrac{|E| - \dfrac{\Delta E}{2}}{2\gamma_1}$

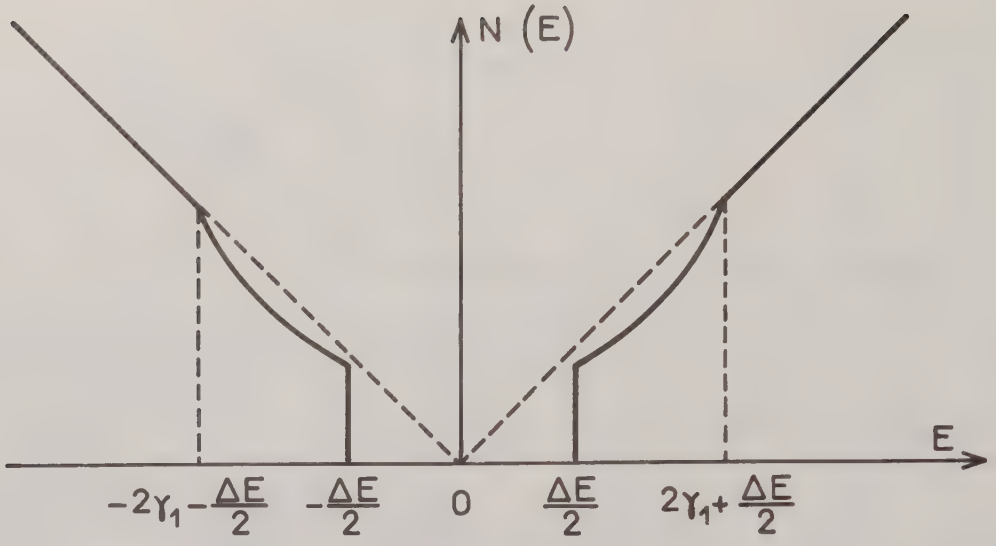


Figure - 8

Il faut remarquer que pour ce modèle, l'approximation aux droites n'est valable que si ϵ_o et ΔE sont nettement inférieurs à $2\gamma_1$

Ce modèle a permis l'interprétation du paramagnétisme des cokes de H.T.T. > 2 000° (7) et (8).

$\underline{\gamma_1 = 0}$

Le modèle simplifié obtenu en annulant γ_1 ne fait donc plus intervenir que : γ_o, ΔE et ϵ_o. Les interactions entre plans voisins étant négligées, le modèle sera « bidimensionnel » au sens de Wallace : l'énergie électronique étant indépendante de k_z. Il doit donc s'appliquer aux carbones à structure bipériodique pure du premier domaine de graphitation.

1) Energie électronique

En tout point de l'arête H K H,

$$E_1 = E_{32} = \frac{\Delta E}{2}$$

$$E_2 = E_{31} = -\frac{\Delta E}{2}$$

Les niveaux d'énergie E_1 et E_2 ont donc un degré de dégénérescence égal à 2.

Les variations de l'énergie au voisinage de l'arête sont représentées par deux branches d'hyperboles (E'_{32} étant confondue avec E'_1, de même que E'_{31} avec E'_2)

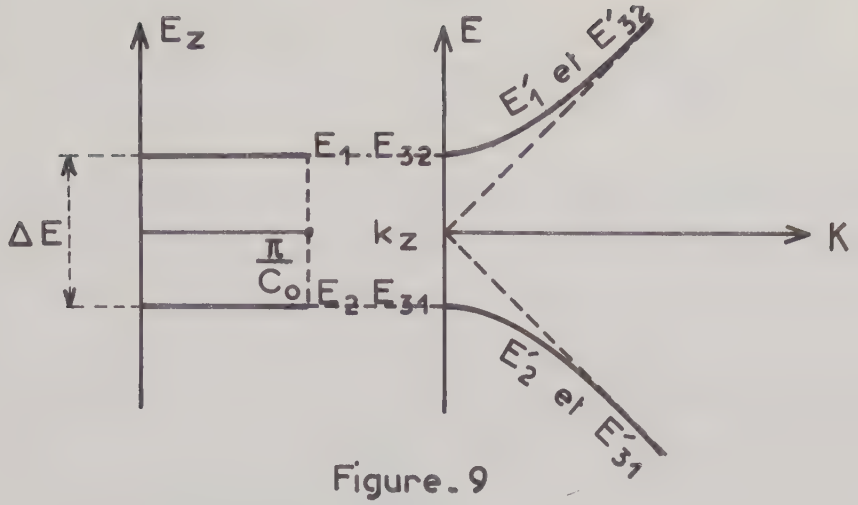


Figure. 9

2) Densité de niveaux

La densité de niveaux d'énergie par unité de volume : N (E) a la forme :

$$|E| > \frac{\Delta E}{2} \qquad N(E) = B. |E|$$

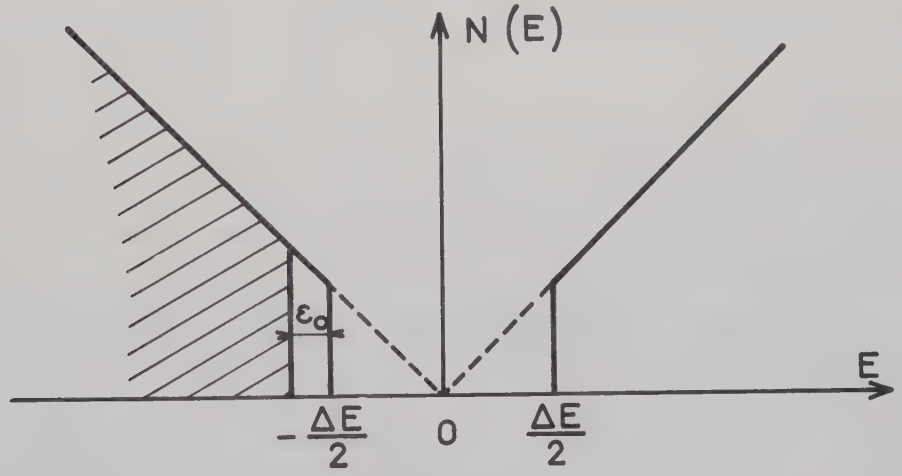


Figure. 10

Le paramagnétisme des cokes de H.T.T. < 2 000 ° C a été interprété à l'aide de ce modèle (7) et (8).

Si les trois modèles ainsi définis, représentant la structure électronique π des carbones aux différents stades de la graphitation, permettent le calcul de propriétés simples comme le paramagnétisme, ils conduisent à des calculs très compliqués, voire inextricables de certaines propriétés telles que le diamagnétisme. En particulier, on remarque que, du fait de la nature hyperbolique de la relation : E = f (K), la «masse effective» des porteurs de charge dépend de l'énergie.

Ceci explique l'existence de modèles plus simples : les modèles bi dimensionnels à «masse effective» constante

III - MODELES BIDIMENSIONNELS A « MASSE EFFECTIVE » CONSTANTE

L'énergie électronique étant supposée indépendante de k_z, on ne tient compte que des mouvements électroniques parallèles aux plans graphitiques.

L'énergie des porteurs de charge, affectés d une «masse effective» constante : m^* sera liée au vecteur «nombre d'onde» $\vec{K} = (k^2_x + k^2_y)^{1/2}$ par la relation quadratique :

$$E = E_o + \frac{h^2 K^2}{8 \pi^2 m^*}$$

puisque, par convention

$$m^* = \frac{h^2}{4 \pi^2 \frac{\delta^2 E}{\delta K^2}}$$

et, du fait de la symétrie ternaire du réseau plan carboné ($m^*_x = m^*_y = m^* = \frac{m}{a}$)

A. MODELE SIMPLE A DEUX BANDES (S. T. B.) (9)

Ce modèle fait intervenir les paramètres ΔE, ϵ_o, m^*_e et m^*_t. (m^*_e et m^*_t étant les masses effectives respectives des électrons et des trous).

a) Energie électronique

Les niveaux d'énergie constituent deux bandes paraboliques définies par les deux équations :

$$E_1 = \frac{\Delta E}{2} + \frac{h^2 K^2}{8 \pi^2 m^*_e} \qquad \text{Pour la bande de conduction}$$

$$E_2 = -\frac{\Delta E}{2} - \frac{h^2 K^2}{8 \pi^2 m^*_t} \qquad \text{Pour la bande de valence}$$

Par analogie avec la structure électronique du graphite, les niveaux d'énergie E_1 E_2 ont un degré de dégénérescence égal à 2.

*b) Densité de niveaux**

La densité de niveaux d'énergie par unité de surface, représentée par la fig 11 est indépendante de l'énergie, et égale à :

* On désignera par n (E) la densité de niveaux par unité de surface (modèles bidimensionnels)

$$E > \frac{\Delta E}{2} \qquad n(E) = \frac{2\pi m^*_e}{h^2} \times 2 \times 2 = \frac{8\pi m^*_e}{h^2}$$

$$E < -\frac{\Delta E}{2} \qquad n(E) = \frac{2\pi m^*_t}{h^2} \times 2 \times 2 = \frac{8\pi m^*_t}{h^2}$$

en tenant compte de la dégénérescence de spin et du double point de contact des bandes le long de l'arête de la zone de Brillouin.

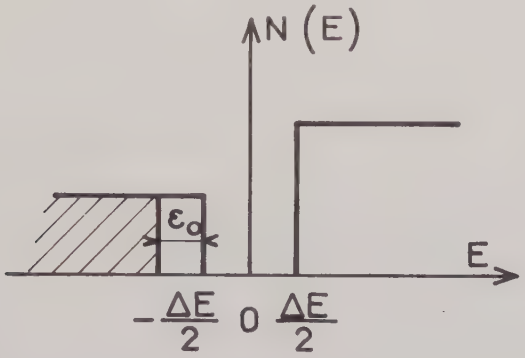


Figure_11

KLEIN (8) a utilisé ce modèle pour rendre compte des propriétés galvanomagnétiques des pyrocarbones.

B. MODELE DU GAZ BIDIMENSIONNEL (10)

Ce modèle se présente comme un cas limite du modèle précédent. La largeur ΔE de la bande interdite est supposée suffisamment grande pour que l'excitation des électrons de la bande de valence dans la bande de conduction soit négligeable. Le modèle est alors constitué de la seule bande de valence : le nombre de porteurs de charge (trous) est indépendant de la température, la masse effective de ces porteurs est constante et égale à m^*_t.

Il n'apparait ici que deux paramètres : ϵ_o et m^*_t.

Ce modèle s'applique donc aux carbones très peu graphités (ΔE élevé, donc La faible).

Densité de niveaux

La densité de niveaux par unité de surface est égale à :

$$n(E) = \frac{8\pi m^*_t}{h^2}$$

Ce modèle a permis de rendre compte de façon très satisfaisante du diamagnétisme des carbones, quel que soit leur degré de graphitation (10) - (11).

- CHAPITRE II -

EXPRESSION THEORIQUE DES PROPRIETES ELECTRONIQUES D'UN GAZ DE PORTEURS DE CHARGE DANS UN SOLIDE

I - PROPRIETES MAGNETIQUES

L'énergie libre A d'un gaz de N porteurs de charge obéissant à la statistique de FERMI-DIRAC, c'est-à-dire ayant pour loi de distribution :

$$N_i = g_i\, f(E_i) = \frac{g_i}{1 + e^{-\eta + E_i / kT}}$$

[$f(E_i)$ étant la fonction de FERMI], a pour expression :

$$(1) \qquad A = -kT\,\Lambda$$

avec :

$$\Lambda = -N\eta + \sum_i g_i \,\mathrm{Log}\,(1 + e^{\eta - E_i/kT})$$

ou en posant :

$$I = \sum_i g_i \,\mathrm{Log}\,(1 + e^{\eta - E_i/kT})$$

$$(2) \qquad A = N\,kT\eta - kT\,I$$

$\eta = \zeta / kT$ (ζ étant le potentiel chimique de la particule)

k = constante de BOLTZMANN

T = température absolue

g_i = degré de dégénérescence des niveaux d'énergie E_i

E_i = énergie de la particule

Le moment magnétique moyen $\overline{\mathcal{M}}$ de cet ensemble de N particules est :

$$(3) \quad \overline{\mathcal{M}} = -\left(\frac{dA}{dH}\right)_{V,\,T}$$

lorsque $(dA)_{V,\,T}$ représente le travail élémentaire à volume et température constante des N particules soumises à un champ magnétique uniforme H. Dans ces conditions, E_i étant une fonction de H. A est fonction de η et de E_i, donc de η et de H, par suite

$$(dA)_{VT} = \frac{\delta A}{\delta \eta}\, d\eta + \frac{\delta A}{\delta H}\, dH$$

Le moment magnétique s'écrit alors :

$$\overline{\mathcal{M}} = -\left(\frac{dA}{dH}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\delta A}{\delta \eta}\,\frac{d\eta}{dH} + \frac{\delta A}{\delta H}\right)_{T,V}.$$

soit, en tenant compte de (2)

$$= -NkT\frac{d\eta}{dH} + kT\left(\frac{\delta I}{\delta \eta}\right)_{T.V.H.}\frac{d\eta}{dH} + kT\left(\frac{\delta I}{\delta H}\right)_{T.V.\eta}$$

or :

$$\left(\frac{\delta I}{\delta \eta}\right)_{T\ V.H.} = \frac{\delta}{\delta \eta}\sum_i g_i \operatorname{Log}\left(1 + e^{\eta - E_i/kT}\right)$$

$$= \sum_i g_i f(E_i)$$

si l'on remarque que $\sum_i g_i f(E_i) = \sum_i N_i = N$, il vient

$$(4) \qquad \overline{\mathcal{M}} = kT\left(\frac{\delta I}{\delta H}\right)_{T\ V\ \eta}$$

En présence de champ magnétique, l'énergie du mouvement orbital des porteurs de charge est modifiée, cette modification étant à l'origine du diamagnétisme. Il s'y superpose une variation supplémentaire d'énergie, égale à $\pm \mu_B H$, dûe au spin électronique, d'où l'existence d'une contribution paramagnétique à la susceptibilité du gaz de porteurs de charge.

En toute rigueur, le calcul de la susceptibilité suppose donc la connaissance de la répartition des niveaux d'énergie électronique en présence de champ. STONER (12) a, toutefois, montré que si l'on se limite au premier terme du développement de la susceptibilité en fonction des puissances de H, on peut calculer les contributions para et diamagnétique, indépendamment l'une de l'autre.

Le calcul du paramagnétisme peut donc être mené en négligeant la modification de la distribution des niveaux d'énergie orbitale due au champ magnétique.

A. PARAMAGNETISME

Nous ne considérons donc que la seule variation d'énergie due au spin. En présence de champ, I s'écrit alors :

$$(5) \qquad I = \sum_i \frac{g_i}{2} \operatorname{Log}\left(1 + e^{\eta - \frac{E_i + \mu_B H}{kT}}\right) + \frac{g_i}{2} \operatorname{Log}\left(1 + e^{\eta - \frac{E_i - \mu_B H}{kT}}\right)$$

la dégénérescence de spin étant levée.

Les niveaux d'énergie constituant, en l'absence de champ, une bande continue, la sommation peut-être remplacée par une intégrale en substituant à gi l'expression :

$$dg = V.\,N(E)\,dE$$

V étant le volume du gaz et, N (E) la densité de niveaux d'énergie par unité de volume. L'expression (5) devient :

$$(6) \qquad I = \frac{V}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} N(E) \left[\text{Log} \left(1 + e^{\eta - \frac{E + \mu_B H}{kT}}\right) + \text{Log} \left(1 + e^{\eta - \frac{E - \mu_B H}{kT}}\right) \right] dE$$

or :

$$\overline{\mathcal{M}} = kT \left(\frac{\delta I}{\delta H}\right)_{T\ V\ \eta}$$

ou, en posant :

$$\frac{\mu_B H}{kT} \quad \beta$$

$$\overline{\mathcal{M}} = \mu_B \left(\frac{\delta I}{\delta \beta}\right)_{T\ V\ \eta}$$

soit, en tenant compte de (6) :

$$\overline{\mathcal{M}}_p = \frac{\mu_B V}{2} = \frac{\delta}{\delta \beta} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} N(E) \left[\text{Log} \left(1 + e^{\eta - \frac{E}{kT} + \beta}\right) + \text{Log} \left(1 + e^{\eta - \frac{E}{kT} - \beta}\right) \right] dE \right]$$

Remarquons que, par hypothèse, N (E) est indépendant de H, par suite,

$$\overline{\mathcal{M}}_p = \frac{\mu_B V}{2} \int_{\infty}^{+\infty} N(E) \left[f(E - \mu_B H) - f(E + \mu_B H) \right] dE$$

en posant :

$$f(E - \mu_B H) = \frac{1}{1 - e^{\frac{E - \mu_B H}{kT} - \eta}}$$

$$f(E + \mu_B H) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E + \mu_B H}{kT} - \eta}}$$

Soit, en se limitant au premier terme du développement de f (E $- \mu_B H$) et f(E $+ \mu_B H$) :

$$\overline{\mathcal{M}}_p = - \mu_B{}^2 H. V. \int_{-\infty}^{+\infty} N(E) \frac{\delta f(E)}{\delta E} dE$$

à la condition que $\mu_B H \ll kT$, ce qui correspond aux cas usuels.

La susceptibilité paramagnétique par unité de volume s'écrit alors :

$$(7) \qquad \chi_p = - \mu_B{}^2 \int_{-\infty}^{+\infty} N(E) . \frac{\delta f(E)}{\delta E} dE$$

A partir de cette expression, il est possible d'établir les formules donnant la susceptibilité paramagnétique pour chaque modèle. Il suffit d'introduire dans l'expression

générale (7), la relation N(E) = f(E) relative à chacun des modèles.

Les formules ainsi obtenues sont rassemblées dans le tableau I - a. Les expressions de la susceptibilité paramagnétique à 0°K sont consignées dans le tableau I - b.

Les variables γ, δ et η_0 étant définies par les relations :

$$\gamma \quad \frac{2\gamma_1}{\pi kT}$$

$$\delta = \frac{\Delta E}{2kT}$$

$$\eta_0 = \frac{\zeta_0}{kT} \quad \text{avec} \quad \zeta_0 = \frac{\Delta E}{2} - \epsilon_0$$

Pour les deux modèles «G. T. D.» et «C. T.», nous avons utilisé l'expression approchée de la densité de niveaux : N(E) (approximation des droites).

B DIAMAGNETISME

Le calcul du diamagnétisme est beaucoup plus compliqué. La présence de champ magnétique modifie l'énergie du mouvement orbital des électrons et il est extrêmement difficile de déterminer les niveaux d'énergie électronique en présence de champ magnétique en tenant compte du potentiel périodique du réseau cristallin.

La méthode de calcul de la susceptibilité d'un gaz de porteurs de charge libres de LANDAU-STONER (12) (13) peut, toutefois être utilisée à condition d'affecter conventionnellement les électrons d'une masse effective m^* constante et différente de leur masse réelle m pour tenir compte du potentiel périodique du réseau.

Comme on l'a vu dans le paragraphe précédent, les mouvements électroniques suivant la direction perpendiculaire aux plans carbonés sont pratiquement interdits. Le réseau cristallin des carbones peut donc etre considéré comme un réseau bipériodique plan.

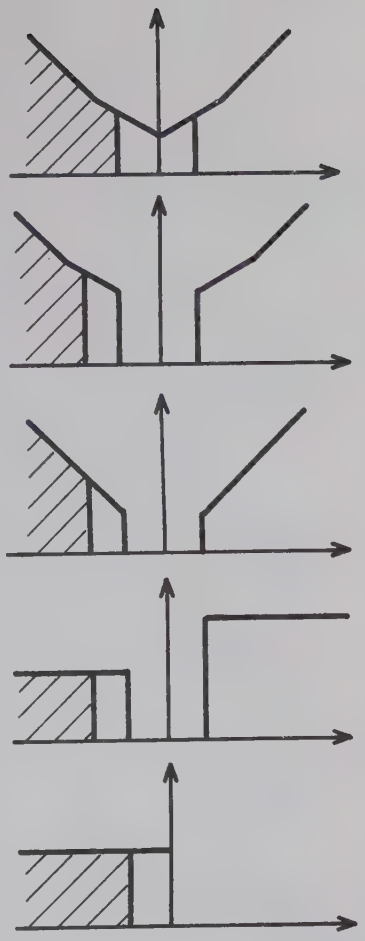
Dans ces conditions, les électrons π des carbones constituent un gaz bidimensionnel plan de porteurs de charge de masse effective constante m^* ; l'expression de l'énergie électronique en présence d'un champ magnétique perpendiculaire au plan du gaz s'écrit alors :

$$(8) \qquad E_n = (2n + 1)\, \mu^*_B\, H$$

où μ^*_B est un magnéton de Bohr «effectif»

$$\mu^*_B = \frac{e\,h}{4\,\pi\,m^*}$$

$$\chi_p = f(T)$$



$$\chi_p = \mu_B^2 \frac{B}{2} kT \left[\text{Log} \left(1+e^{\gamma+\eta}\right)\left(1+e^{\eta-\gamma}\right)\left(1+e^{-\eta}\right)^2 \right]$$

$$\chi_p = \mu_B^2 \frac{B}{2} kT \left[(\delta+\gamma)\left(\frac{1}{1+e^{\delta+\eta}} + \frac{1}{1+e^{\delta-\eta}}\right) + \text{Log}\left(1+e^{-\gamma-\eta}\right)\left(1+e^{\eta-\gamma}\right)\left(1+e^{-\delta-\eta}\right)\left(1+e^{\eta-\delta}\right) \right]$$

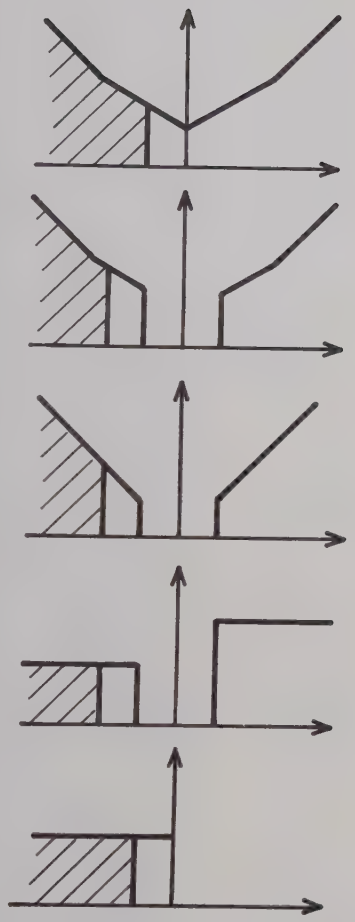
$$\chi_p = \mu_B^2 \, B \, kT \left[\delta \left(\frac{1}{1+e^{\delta+\eta}} + \frac{1}{1+e^{\delta-\eta}}\right) + \text{Log}\left(1+e^{-\delta-\eta}\right)\left(1+e^{\eta-\delta}\right) \right]$$

$$\chi_p = \mu_B^2 \frac{16\pi m_t^*}{h^2 c_o} \left[\frac{1}{1+e^{\delta+\eta}} + \frac{m_e^*}{m_t^*} \frac{1}{1+e^{\delta-\eta}} \right]$$

$$\chi_p = \mu_B^2 \frac{16\pi m_t^*}{h^2 c_o} \cdot \frac{1}{1+e^{\eta}}$$

TABLEAU Ia

Expressions théoriques de la susceptibilité paramagnétique : χ_p
(par unité de volume)



χ_{p_o}

$$\chi_{p_o} = \mu^2_B \frac{B}{2} \left(\epsilon_o + \frac{2\gamma_1}{\pi}\right) \qquad \text{si } \frac{2\gamma_1}{\pi} \geqslant \epsilon_o$$

$$= \mu^2_B \; B \, \epsilon_o \qquad \text{si } \frac{2\gamma_1}{\pi} \leqslant \epsilon_o$$

$$\chi_{p_o} = \mu^2_B \frac{B}{2} \left(\epsilon_o + \frac{\Delta E}{2} + \frac{2\gamma_1}{\pi}\right)$$

$$\chi_{p_o} = \mu^2_B \; B \left(\epsilon_o + \frac{\Delta E}{2}\right)$$

$$\chi_{p_o} = \mu^2_B \frac{16 \pi m^*_t}{h^2 c_o}$$

$$\chi_{p_o} = \mu^2_B \frac{16 \pi m^*_t}{h^2 c_o}$$

TABLEAU Ib

Chaque niveau d'énergie défini par la relation (8) a un degré de dégénérescence égal à :

$$g_n = \frac{S\,e\,H}{h}$$

S étant la surface du gaz

Le calcul de la susceptibilité diamagnétique devient, en considérant suivant la démonstration de STONER que les conditions d'approximation sont requises pour que le diamagnétisme et le paramagnétisme soient calculables séparément, d'après (4)

$$\overline{\mathcal{M}} = kT \left(\frac{\delta I}{\delta H}\right)_{T\ V\ \eta}$$

en tenant compte de (8) et (9) et de la dégénérescence de spin,

$$I = 2\ \frac{S\,e\,H}{h} \sum_{n=0}^{\infty} \mathrm{Log}\,(1 + e^{\eta - (2n+1)\,\mu_B^* H/kT})$$

On pose :

$$F_o\ (\eta) = \int_0^{\infty} \frac{dz}{1 - e^{z - \eta}} = \mathrm{Log}\,(1 + e^{\eta})$$

Il vient :

$$I = 2\ \frac{S\,e\,H}{h} \sum_{n=0}^{\infty} F_o \left[\eta - (2n+1)\,\frac{\mu_B^* H}{kT}\right]$$

L'utilisation de la formule de sommation d'EULER :

$$\sum_{n\ a}^{n\ b-1} f\,(n + 1/2) = \int_a^b f\,(x)\,dx - \frac{1}{24} \Big| f'\,(x) - \frac{7}{240}\ f'''\,(x) \Big|_a^b$$

permet d'exprimer la susceptibilité diamagnétique par unité de surface sous la forme :

$$(10) \qquad \chi_d = -\frac{1}{3}\ n\,(E)\ \mu_B{}^2\ \alpha^2\ F_o'\,(\eta)$$

à condition de limiter le développement en fonction des puissances de H au premier terme.

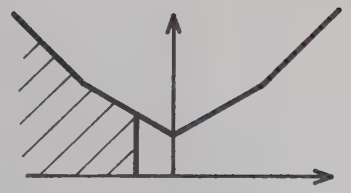
Cette expression a permis d'établir les formules relatives aux modèles «S. T. B.» et «du gaz bidimensionnel». (Tableau II).

Remarquons que l'hypothèse légitime du gaz bidimensionnel entraîne l'anisotropie de la susceptibilité diamagnétique.

Bien qu'aucune expression générale du diamagnétisme n'ait encore été proposée pour les modèles «C. T.» et «G. T. D.», MARCHAND (4) a établi, dans le cadre du modèle G. T. D., une formule approchée qui permet de rendre compte de la variation thermique de la susceptibilité diamagnétique des pyrocarbones (5).

Cette formule (Tableau II), n'est toutefois valable que pour les faibles valeurs de

γ et ϵ_o.

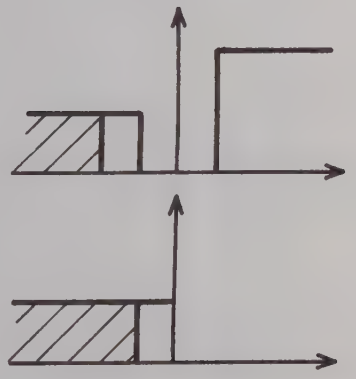


$$\Delta \chi_D = f(T)$$

$$\Delta\chi_D = K_o\left[\frac{\cos\varphi_o}{\pi}\ \mathrm{Log}\left(\frac{1+\sin\varphi_o}{\cos\varphi_o}\right) + \left(1-\frac{2\varphi_o}{\pi}\right)\left(1-e^{-\epsilon_o/kT}\right)\right]$$

où : φ_o tel que : $\cos\varphi_o = \dfrac{\epsilon_o}{2\gamma_1}$

$$K_o = -2\left(\frac{e}{h}\right)^2 \frac{\pi\, a_o^{\,2}\, \gamma_o^{\,2}}{c_o\, \epsilon_o}$$



$$\Delta\chi_D = -\frac{e^2}{3\pi m^*_t c_o}\left[\frac{1}{1+e^{\delta+\eta}} + \frac{m^*_t}{m^*_e}\ \frac{1}{1+e^{\delta-\eta}}\right]$$

$$\Delta\chi_D = -\frac{e^2}{3\pi m^*_t c_o}\ \frac{1}{1+e^{\eta}}$$

TABLEAU II

Expressions théoriques de l'anisotropie diamagnétique (par unité de volume).

II - EFFET HALL.

Dans le cas d'un modèle à deux types de porteurs de charge (trous et électrons), le coefficient Hall A est défini par la relation :

$$A = -\frac{1}{e} \frac{\frac{\sigma_e^2}{N_e} - \frac{\sigma_t^2}{N_t} + (\frac{H}{e})^2 . \sigma_e^2 . \sigma_t^2 \frac{N_e - N_t}{N_e^2 . N_t^2}}{(\sigma_e + \sigma_t)^2 + (\frac{H}{e})^2 . \sigma_e^2 . \sigma_t^2 \frac{(N_e - N_t)^2}{N_e^2 \ N_t^2}}$$

où σ_e, σ_t, N_e, N_t sont les conductivités partielles et les nombres respectifs des électrons de la bande de conduction et des trous de la bande de valence.

H : le champ magnétique

e : la charge électronique en valeur absolue

Dans le cas de l'approximation des champs faibles, cette expression prend la forme habituelle :

$$A = \frac{1}{N_t e} \frac{b^2 - a}{(b + a)^2}$$

en faisant apparaître les rapports :

$$a = \frac{N_e}{N_t} \quad \text{et} \quad b = \frac{\mu_t}{\mu_e}$$

μ_t et μ_e étant les mobilités respectives des trous et des électrons, l'évaluation du coefficient A suppose donc la connaissance de : N_e, N_t, μ_e et μ_t. Les expressions de N_e et N_t en fonction de la température sont obtenues en écrivant :

$$N_e = \int_0^{+\infty} N(E) f(E) dE$$

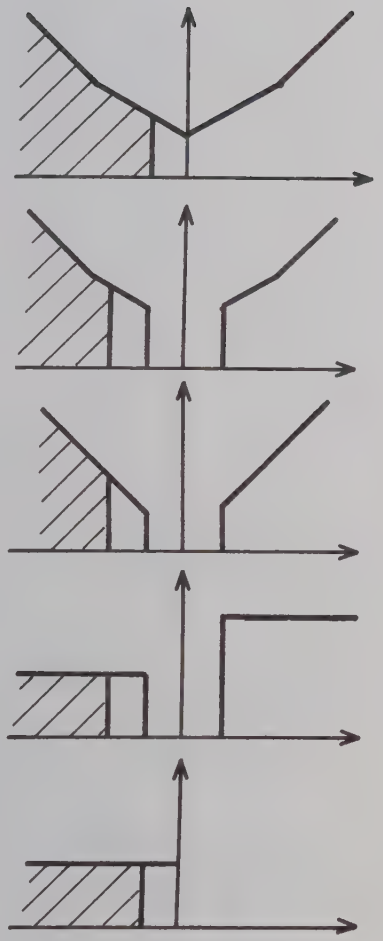
et

$$N_t = \int_{-\infty}^{0} N(E) [1 - f(E)] dE$$

Elles sont réunies dans le tableau III a et le tableau IV. Le tableau III b rassemble les expressions du nombre de trous à 0°K.

Quant aux valeurs de μ_e et μ_t, l'absence d'éléments théoriques qui permettraient de les calculer, d'une part, de résultats expérimentaux valables relatifs à la résistivité des carbones, d'autre part, font que le rapport : $b = \frac{\mu_t}{\mu_e}$ devra être malheureusement considéré comme un paramètre permettant de faire coïncider résultats théoriques et expérimentaux. Il apparaît donc que des études sérieuses sur la résistivité vraie des matériaux étudiés, sont souhaitables.

$$N_t = f(T)$$



$$N_t = \frac{B}{2}(kT)^2 \left[\gamma \operatorname{Log}(1+e^{-\eta}) + \int_{-\infty}^{-\eta} \operatorname{Log}(1+e^{x})\,dx + \int_{-\infty}^{-\eta-\gamma} \operatorname{Log}(1+e^{x})\,dx \right]$$

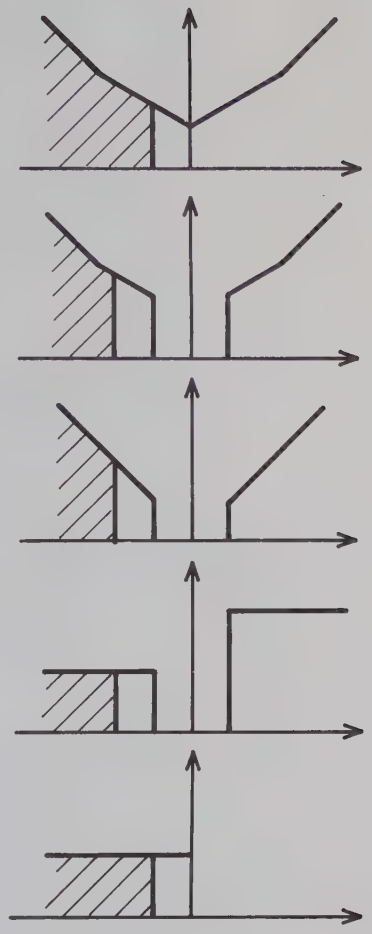
$$N_t = \frac{B}{2}(kT)^2 \left[(\delta+\gamma) \operatorname{Log}(1+e^{-\eta-\delta}) + \int_{-\infty}^{-\eta-\delta} \operatorname{Log}(1+e^{x})\,dx + \int_{-\infty}^{-\eta-\gamma} \operatorname{Log}(1+e^{x})\,dx \right]$$

$$N_t = B(kT)^2 \left[\delta \operatorname{Log}(1+e^{-\eta-\delta}) + \int_{-\infty}^{-\eta-\delta} \operatorname{Log}(1+e^{x})\,dx \right]$$

$$N_t = \frac{16\,\pi\, m^*_t}{h^2\, c_o}\, kT \operatorname{Log}(1+e^{-\eta-\delta})$$

$$N_t = \frac{16\,\pi\, m^*_t}{h^2\, c_o}\, \epsilon_o$$

TABLEAU III$_a$



N_{t°

$$N_{t^\circ} = \frac{B}{2} \cdot \epsilon_\circ \left(\frac{\epsilon_\circ}{2} + \frac{2\gamma_1}{\pi}\right) \quad \text{si} \quad \frac{2\gamma_1}{\pi} \geqslant \epsilon_\circ$$

$$= \frac{B}{2} \cdot \left[\frac{\epsilon_\circ{}^2}{2} - \left(\frac{2\gamma_1}{\pi}\right)^2\right] \quad \text{si} \quad \frac{2\gamma_1}{\pi} \leqslant \epsilon_\circ$$

$$N_{t^\circ} = \frac{B}{2} \cdot \epsilon_\circ \left(\frac{\epsilon_\circ}{2} + \frac{\Delta E}{2} + \frac{2\gamma_1}{\pi}\right)$$

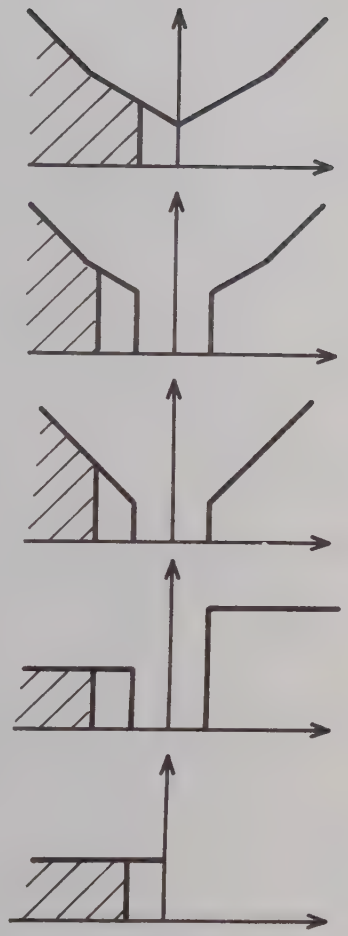
$$N_{t^\circ} = \frac{B}{2} \epsilon_\circ (\epsilon_\circ + \Delta E)$$

$$N_{t^\circ} = \frac{16 \pi m_t^*}{h^2 c_o} \epsilon_\circ$$

$$N_{t^\circ} = \frac{16 \pi m_t^*}{h^2 c_o} \epsilon_\circ$$

TABLEAU III_b

$$N_e = f(T)$$



$$N_e = \frac{B}{2}(kT)^2 \left[\gamma \,\mathrm{Log}\,(1+e^{\eta}) + \int_{-\infty}^{\eta} \mathrm{Log}\,(1+e^{x})\,dx + \int_{-\infty}^{\eta-\gamma} \mathrm{Log}\,(1+e^{x})\,dx\right]$$

$$N_e = \frac{B}{2}(kT)^2 \left[(\delta+\gamma)\,\mathrm{Log}\,(1+e^{\eta-\delta}) + \int_{-\infty}^{\eta-\delta} \mathrm{Log}\,(1+e^{x})\,dx + \int_{-\infty}^{\eta-\gamma} \mathrm{Log}\,(1+e^{x})\,dx\right]$$

$$N_e = B(kT)^2 \left[\delta \,\mathrm{Log}\,(1+e^{\eta-\delta}) + \int_{-\infty}^{\eta-\delta} \mathrm{Log}\,(1+e^{x})\,dx\right]$$

$$N_e = \frac{16\,\pi\, m^*_e}{h^2\, c_0}\, kT \,\mathrm{Log}\,(1+e^{\eta-\delta})$$

$$N_e = 0$$

TABLEAU IV

III - VARIATION THERMIQUE THEORIQUE DES PROPRIETES ELECTRONIQUES

Les expressions théoriques des différentes grandeurs χ_p, χ_D, N_e et N_t étant établies, il apparaît que la valeur théorique d'une de ces grandeurs à la température T, différente de 0°K, ne sera accessible qu'à la condition de connaître le potentiel chimique électronique ζ à cette même température T.

On détermine ζ en fonction de la température en écrivant que le nombre de porteurs de charge dans le solide se conserve, il est tel que :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} N(E).f(E).dE = \int_{-\infty}^{+\zeta} N(E).dE$$

ou encore $N_t - N_e$ = Constante.

Les équations auxquelles conduit cette égalité, pour chacun des modèles, sont rassemblées dans le tableau V. (Pour les modèles «G. T. D.» et «C. T.», nous avons utilisé l'expression approchée de N(E) en fonction de E : approximation des droites.).

Le calcul numérique des propriétés s'effectue donc en deux étapes :

- Détermination de ζ en fonction de T, les paramètres ΔE, ϵ_0, γ_1, ... étant fixés.
- Les valeurs de ζ ainsi calculées sont introduites dans l'expression théorique de la propriété considérée. On peut alors construire, point par point, la variation thermique de la propriété en fonction de la température pour les valeurs des paramètres initialement choisies.

On remarquera que les équations exprimant en fonction de la température, d'une part, la variation de ζ, d'autre part, la variation du rapport $\frac{P}{P_o}$ où P_o est la valeur de la propriété P à 0°K, font intervenir les variables réduites :

$$\eta = \zeta / kT \qquad \theta = \epsilon_0 / kT \qquad \delta = \frac{\Delta E}{2kT} \qquad \gamma = \frac{2\gamma_1}{\pi kT}$$

ou encore :

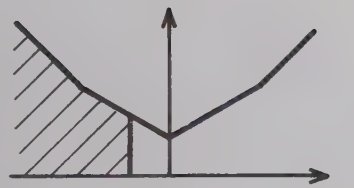
$$\eta_0 = \zeta_0 / kT = -\delta - \theta$$

On peut donc procéder de la façon suivante* :

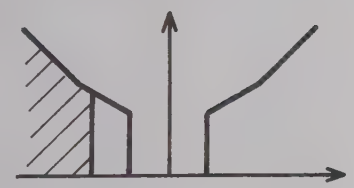
les rapports $\frac{\Delta E}{2\epsilon_0} = \frac{\delta}{\theta}$ et $\frac{2\gamma_1}{\pi\epsilon_0} = \frac{\gamma}{\theta}$ étant fixés, on calculera η en fonction de $\theta = T_o / T$, puis P/P_o pour les mêmes valeurs de $\frac{\Delta E}{2\epsilon_0}$ et $\frac{2\gamma_1}{\pi\epsilon_0}$.

*Ces calculs numériques ont été réalisés au moyen d'un ordinateur IBM 1620.

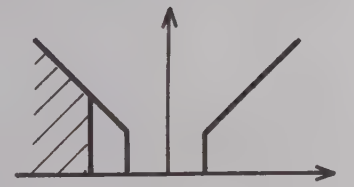
$\xi = f(T)$



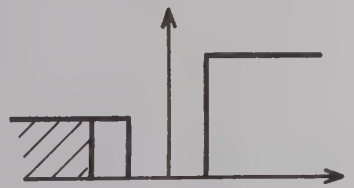
$$\gamma\eta + \int_{-\eta}^{\eta} \text{Log}\,(1+e^{x})\,dx + \int_{-\eta-\gamma}^{\eta-\gamma} \text{Log}\,(1+e^{x})\,dx = \begin{cases} -\dfrac{\eta_o^{\,2}}{2} + \gamma\eta_o & \text{si } \dfrac{2\gamma_1}{\pi} > \epsilon_o \\ -\eta_o^{\,2} - \dfrac{\gamma^2}{2} & \text{si } \dfrac{2\gamma_1}{\pi} < \epsilon_o \end{cases}$$



$$(\delta+\gamma)\left[\text{Log}\,(1+e^{\eta-\delta}) - \text{Log}\,(1+e^{-\eta-\delta})\right] + \int_{-\eta-\delta}^{\eta-\delta} \text{Log}\,(1+e^{x})\,dx + \int_{-\eta-\gamma}^{\eta-\gamma} \text{Log}\,(1+e^{x})\,dx = -\frac{\eta_o^{\,2}}{2} + \gamma\,(\eta_o+\delta) + \frac{\delta^2}{2}$$



$$\delta\left[(\text{Log}\,(1+e^{\eta-\delta}) - \text{Log}\,(1+e^{-\eta-\delta})\right] + \int_{-\eta-\delta}^{\eta-\delta} \text{Log}\,(1+e^{x})\,dx = -\frac{\eta_o^{\,2}}{2} + \frac{\delta^2}{2}$$



$$m^*_e\,\text{Log}\,(1+e^{\eta-\delta}) - m^*_t\,\text{Log}\,(1+e^{-\eta-\delta}) = -\,m^*_t \cdot \epsilon_o / kT$$

$$\text{Log}\,(1+e^{-\eta}) = \epsilon_o / kT$$

TABLEAU V

Les courbes théoriques se présentent donc sous la forme :

$$\frac{P}{P_o} = f\left(\frac{T_o}{T}\right)$$

pour le paramagnétisme et le diamagnétisme et sous la forme :

$$\frac{P}{P_o} = f\left(\frac{T}{T_o}\right)$$

pour l'effet Hall. (Le calcul du coefficient Hall est effectué en posant arbitrairement $b = \mu_t / \mu_e = 1$).

Dans le cas du modèle du « gaz bidimensionnel », la théorie conduit à l'expression simple :

$$\frac{\chi P}{\chi P_o} = \frac{\Delta\chi_D}{\Delta\chi_{D_o}} = 1 - e^{-T_o / T}$$

Une seule courbe (Fig. 1) suffit donc pour représenter à la fois la variation thermique du paramagnétisme et du diamagnétisme. D'autre part, le coefficient Hall est indépendant de la température, par hypothèse.

Pour les modèles « STB symétrique », « CT simplifié » et « GTD », dans lesquels interviennent deux paramètres ϵ_o et ΔE ou ϵ_o et γ_1, à chaque valeur du rapport $\frac{\Delta E}{2\epsilon_o}$ ou $\frac{2\gamma_1}{\pi\epsilon_o}$, correspond une courbe théorique pour le paramagnétisme (Fig. 2, 3, 4) et pour l'effet Hall (Fig. 5, 6, 7).

En ce qui concerne le diamagnétisme, on remarquera que les mêmes courbes (Fig. 2) permettent de représenter χ_p / χ_{p_o} et $\Delta\chi_D / \Delta\chi_{D_o}$, dans le cas du modèle STB symétrique. D'autre part, la variation thermique du diamagnétisme n'est calculable rigoureusement que dans le cas du modèle STB et nous ne disposons que d'une expression approchée établie dans le cadre du modèle GTD. On sait déjà que cette expression (Tableau II) peut rendre compte du diamagnétisme de certains pyrocarbones. (5).

Enfin, pour les modèles « STB dissymétrique » et « CT » interviennent trois paramètres : ϵ_o, ΔE et m_e^* / m_t^* ou ϵ_o, ΔE et γ_1. Pour une valeur donnée de m_e^* / m_t^* ou de $2\gamma_1 / \pi\epsilon_o$, il correspond une courbe théorique à chaque valeur de $\Delta E / 2\epsilon_o$. On dispose donc, pour chaque valeur de m_e^* / m_t^* ou de $\frac{2\gamma_1}{\pi\epsilon_o}$, d'un faisceau de courbes :

paramagnétisme (Fig. 8, 9, 10, 11), effet Hall (Fig 12, 13, 14, 15), diamagnétisme (Fig. 16).

L'examen des courbes théoriques représentant la variation thermique du paramagnétisme ou du diamagnétisme conduit à la remarque suivante : quel que soit le modèle, les courbes théoriques sont asymptotiques à la courbe d'équation : $1 - e^{-T_0 / T}$, qui est celle du «gaz bidimensionnel», dans la région des basses températures.

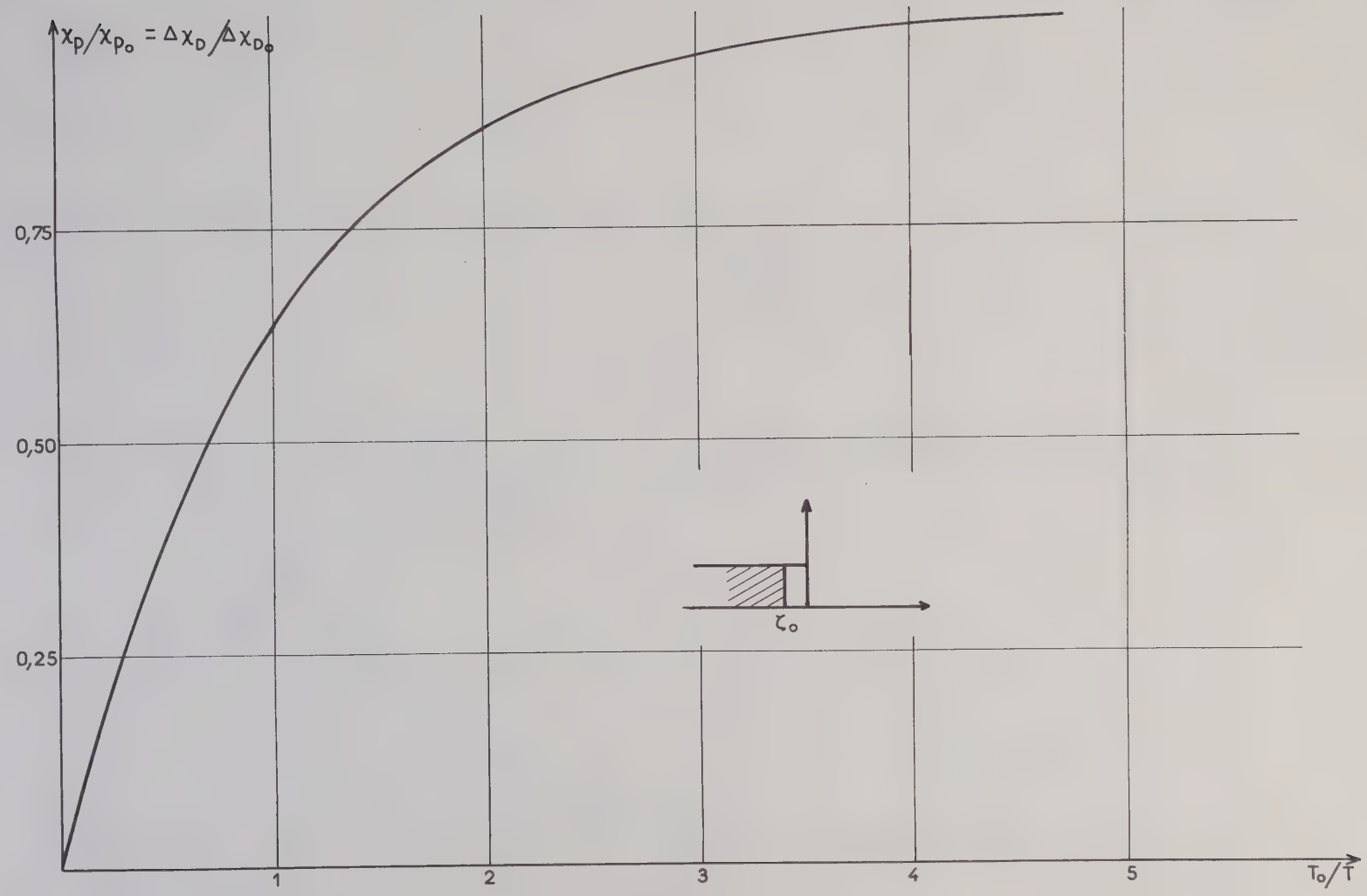


Figure. 1 -

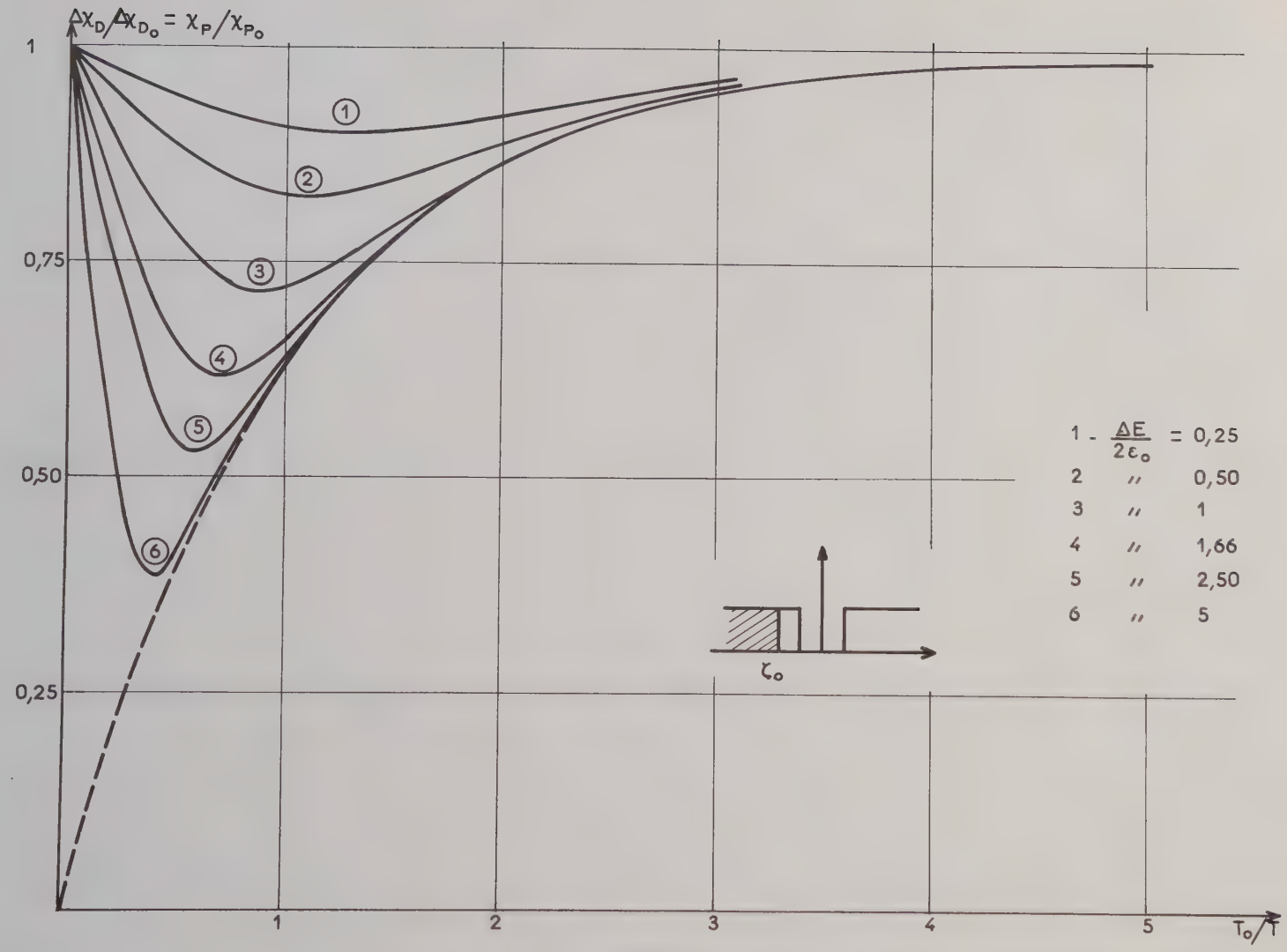

$\Delta\chi_D/\Delta\chi_{D_o} = \chi_P/\chi_{P_o}$
1
0,75
0,50
0,25
1
2
3
4
5
6
1 2 3 4 5
T_o/τ
1 - $\frac{\Delta E}{2\varepsilon_o}$ = 0,25
2 " 0,50
3 " 1
4 " 1,66
5 " 2,50
6 " 5
τ_o

Figure. 2 -

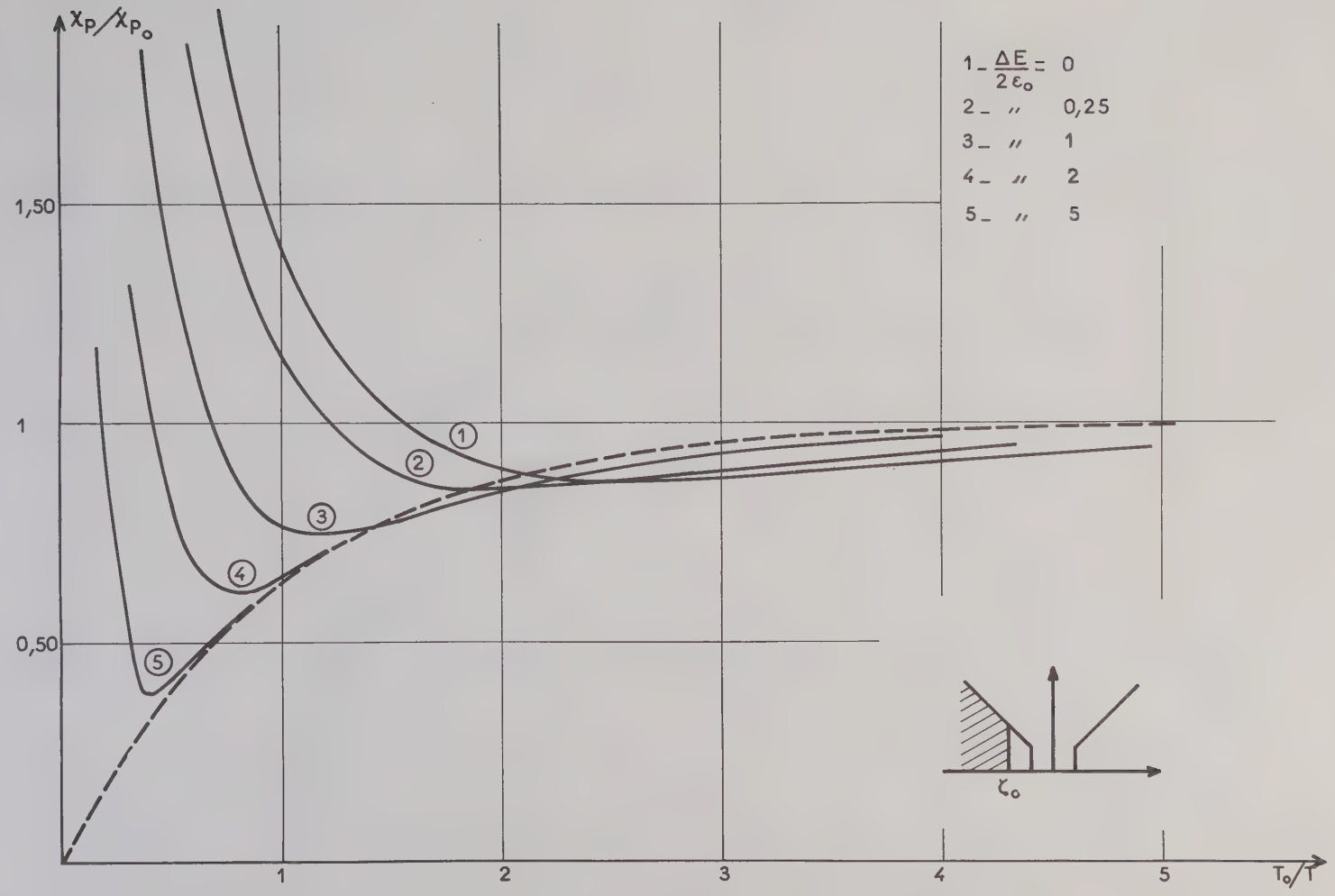

χ_p/χ_{p_o}
1,50
1
0,50
1
2
3
4
5
T_o/T
1 _ $\frac{\Delta E}{2\varepsilon_o}$ = 0
2 _ " 0,25
3 _ " 1
4 _ " 2
5 _ " 5
ζ_o

Figure _ 3 _

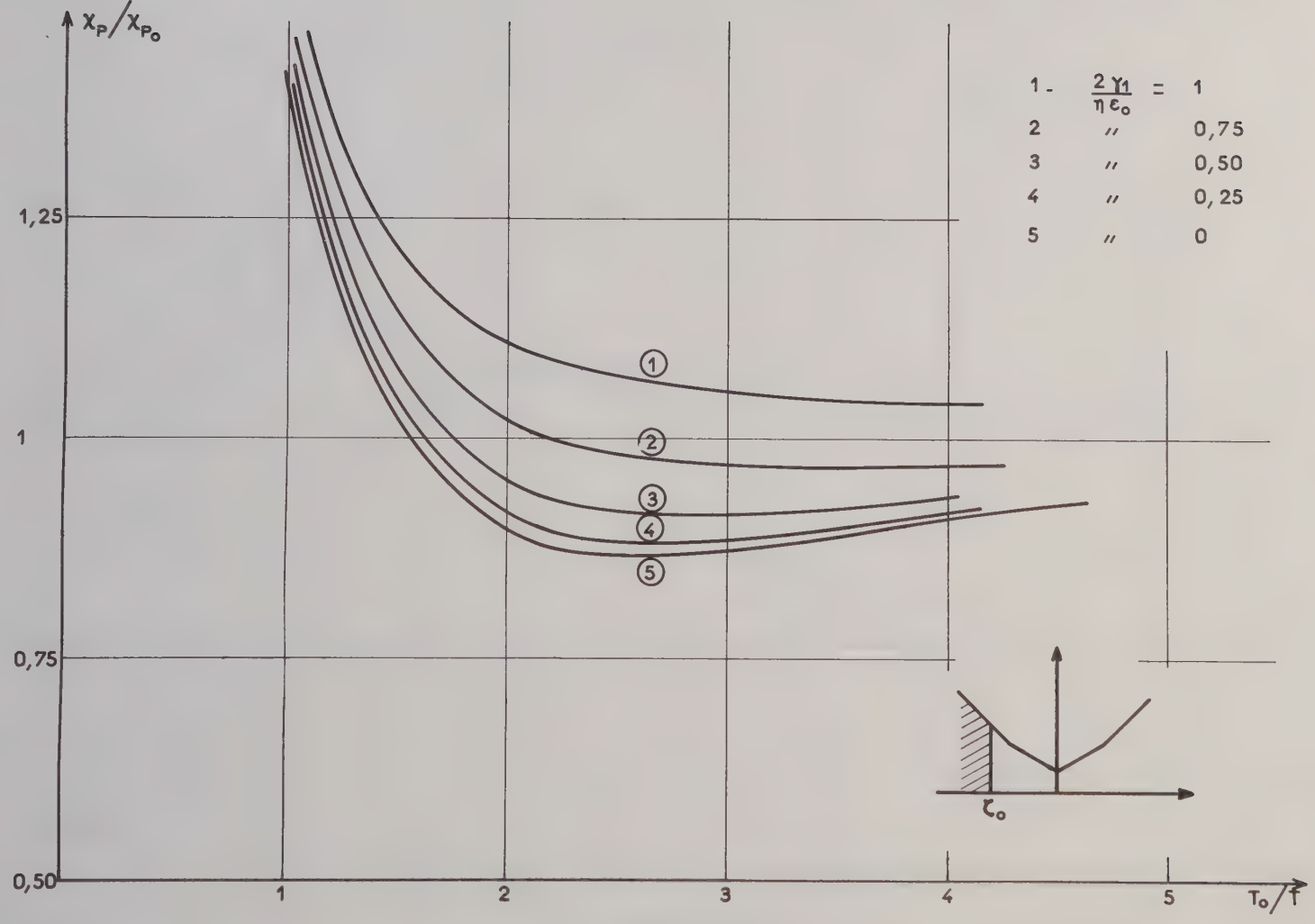

χ_P/χ_{P_0}
1,25
1
0,75
0,50
1
2
3
4
5
T_0/T
1 - $\frac{2\gamma_1}{\eta\varepsilon_0}$ = 1
2 " 0,75
3 " 0,50
4 " 0,25
5 " 0
①
②
③
④
⑤
τ_0

Figure - 4 .

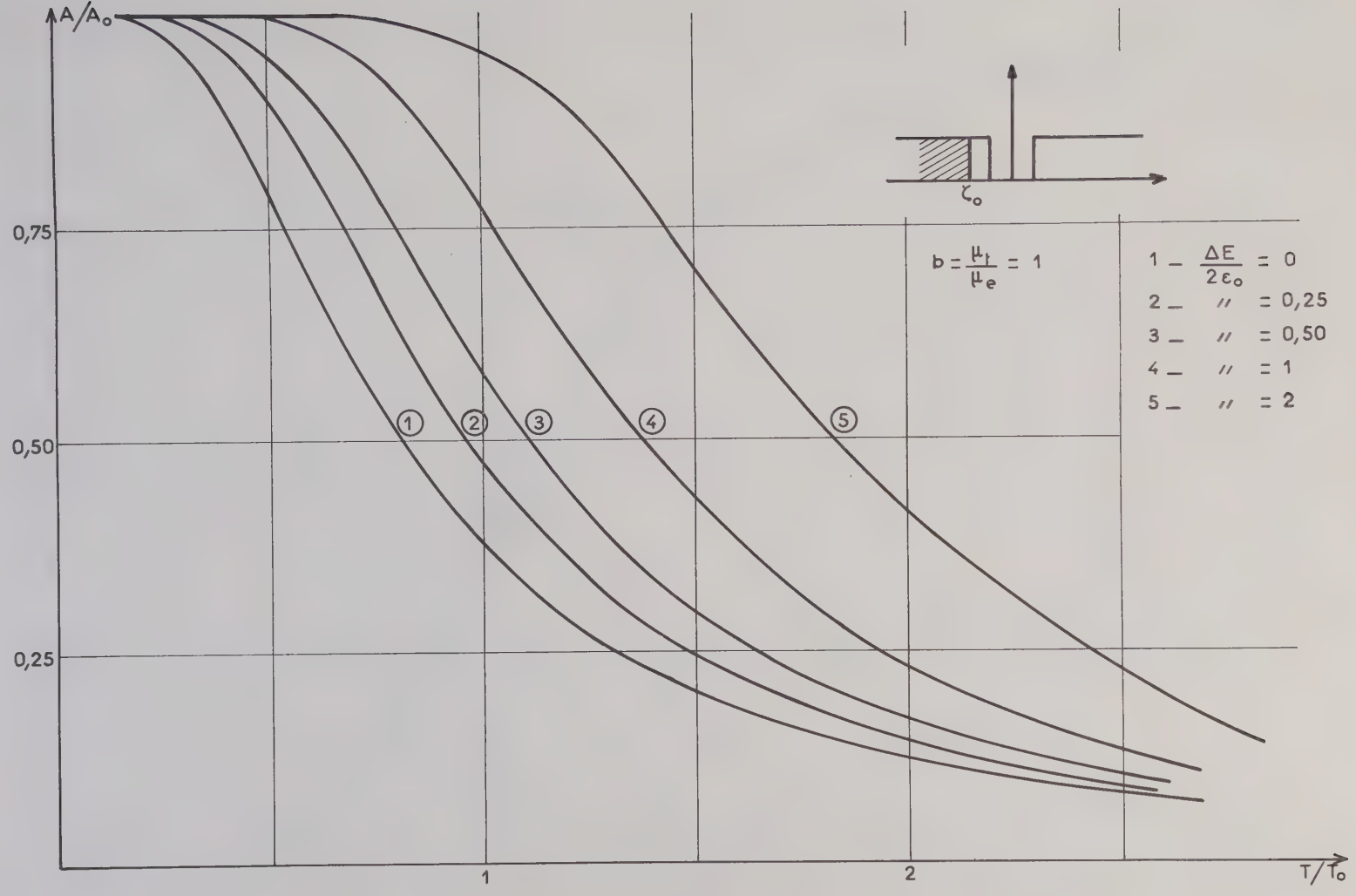


Figure. 5 -

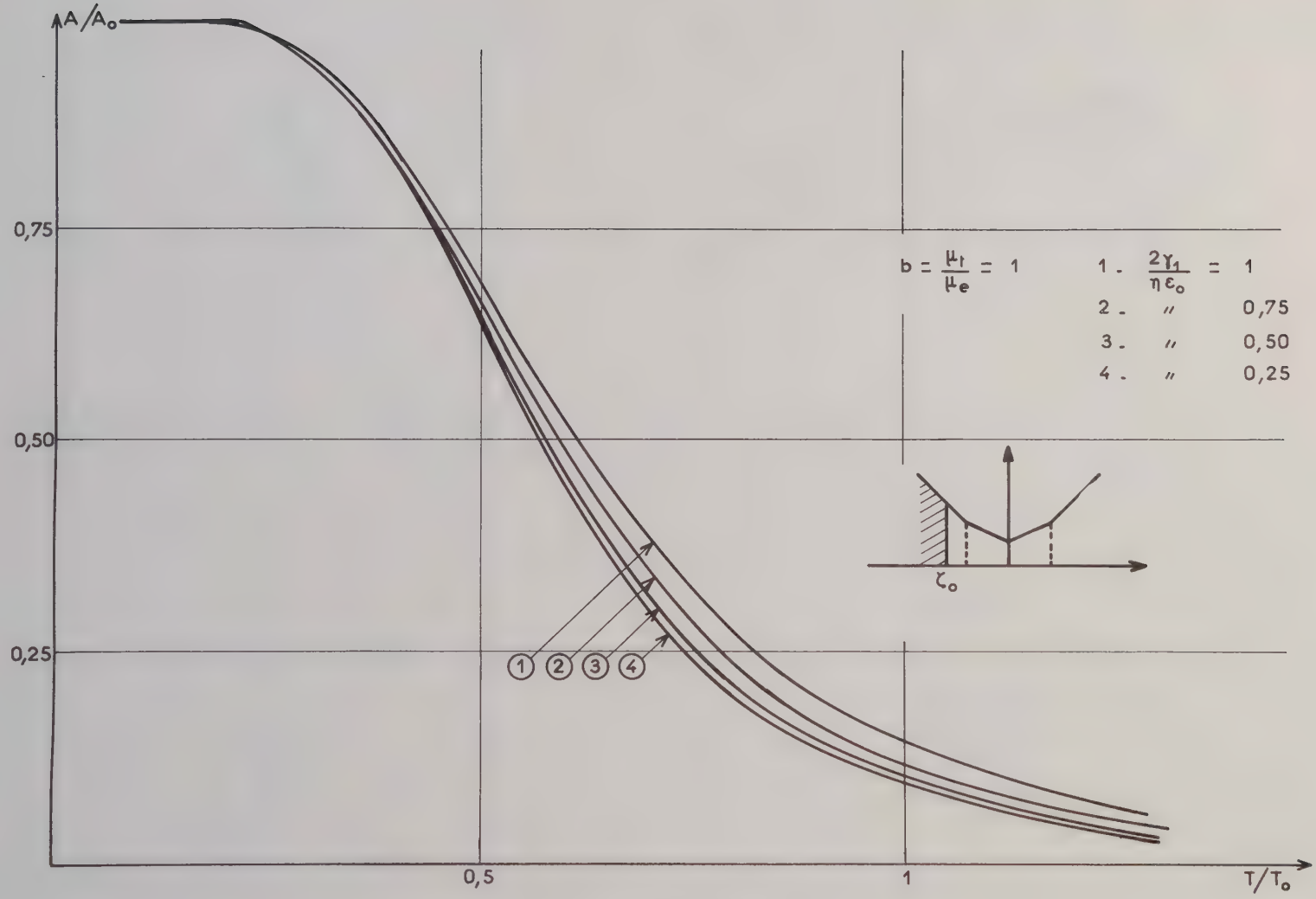

A/A₀
0,75
0,50
0,25
0,5
1
T/T₀
b = μ₁/μ_e = 1
1 . 2γ₁/ηε₀ = 1
2 . " 0,75
3 . " 0,50
4 . " 0,25
ζ₀
1
2
3
4

Figure. 6 .

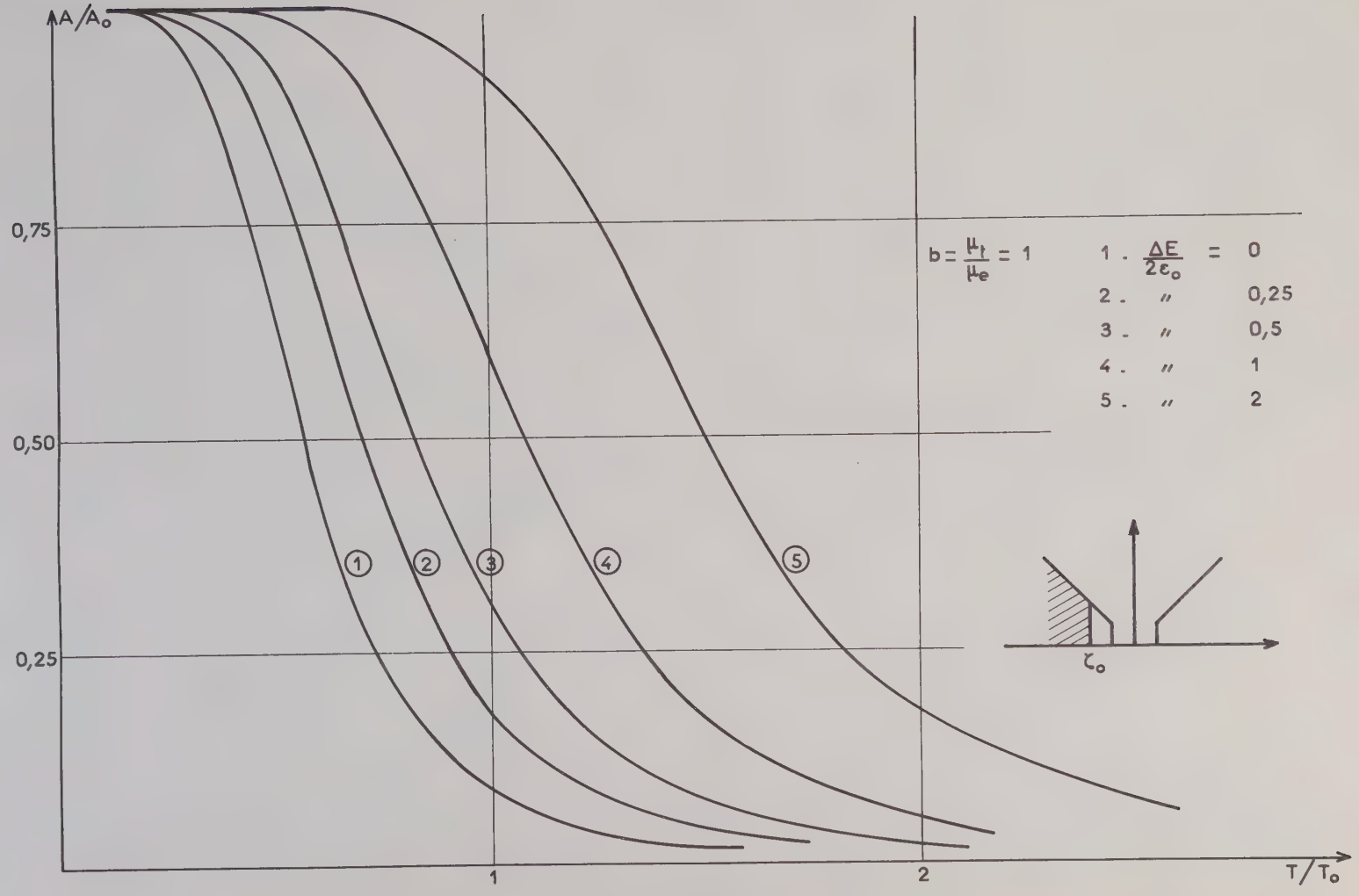


Figure - 7

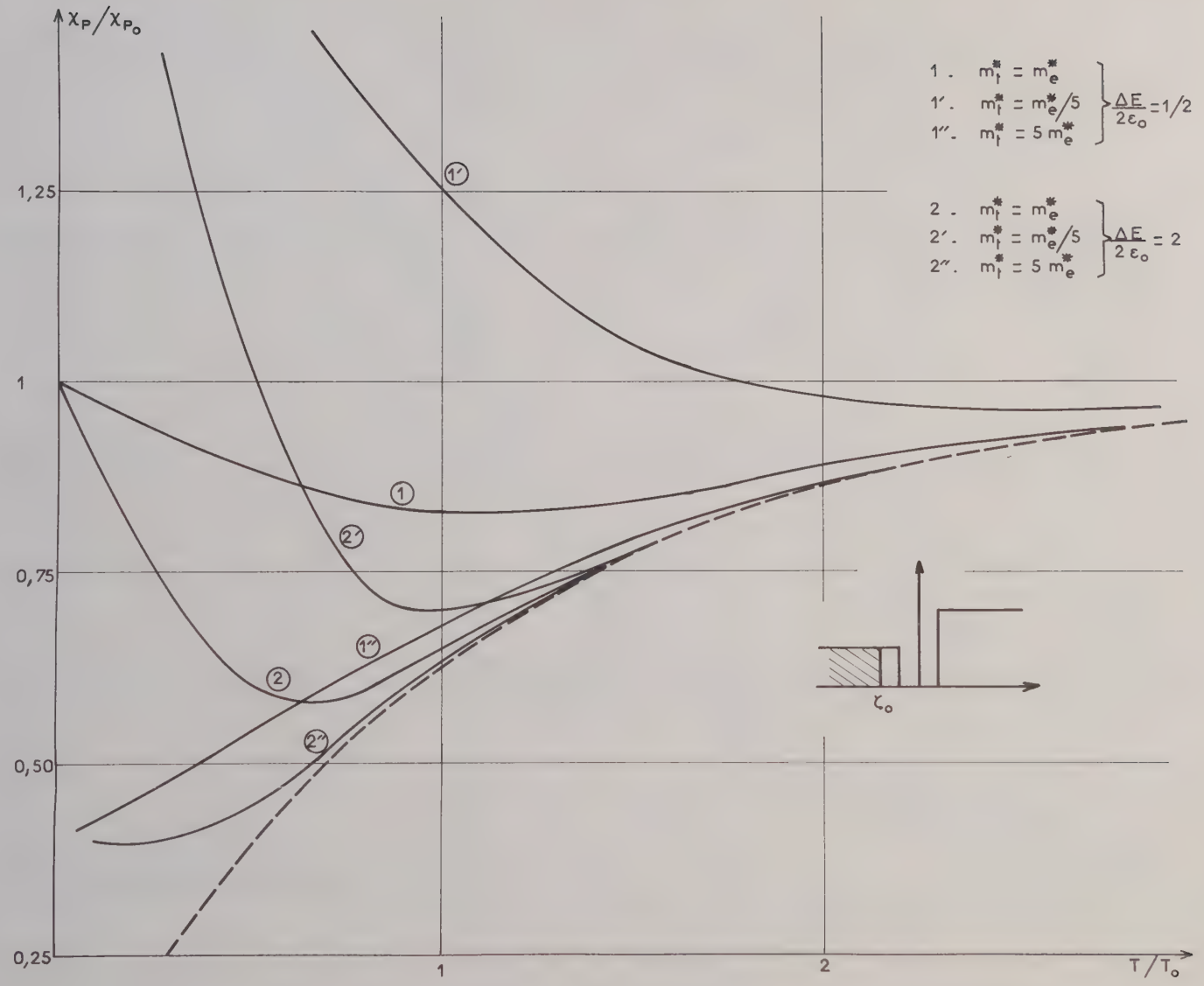

χ_P/χ_{P_o}
1,25
1
0,75
0,50
0,25
1
2
T/T_o
1 . $m_t^* = m_e^*$
1′ . $m_t^* = m_e^*/5$
1″ . $m_t^* = 5\,m_e^*$
$\frac{\Delta E}{2\varepsilon_o} = 1/2$
2 . $m_t^* = m_e^*$
2′ . $m_t^* = m_e^*/5$
2″ . $m_t^* = 5\,m_e^*$
$\frac{\Delta E}{2\varepsilon_o} = 2$
1
1′
1″
2
2′
2″
τ_o

Figure - 8 -

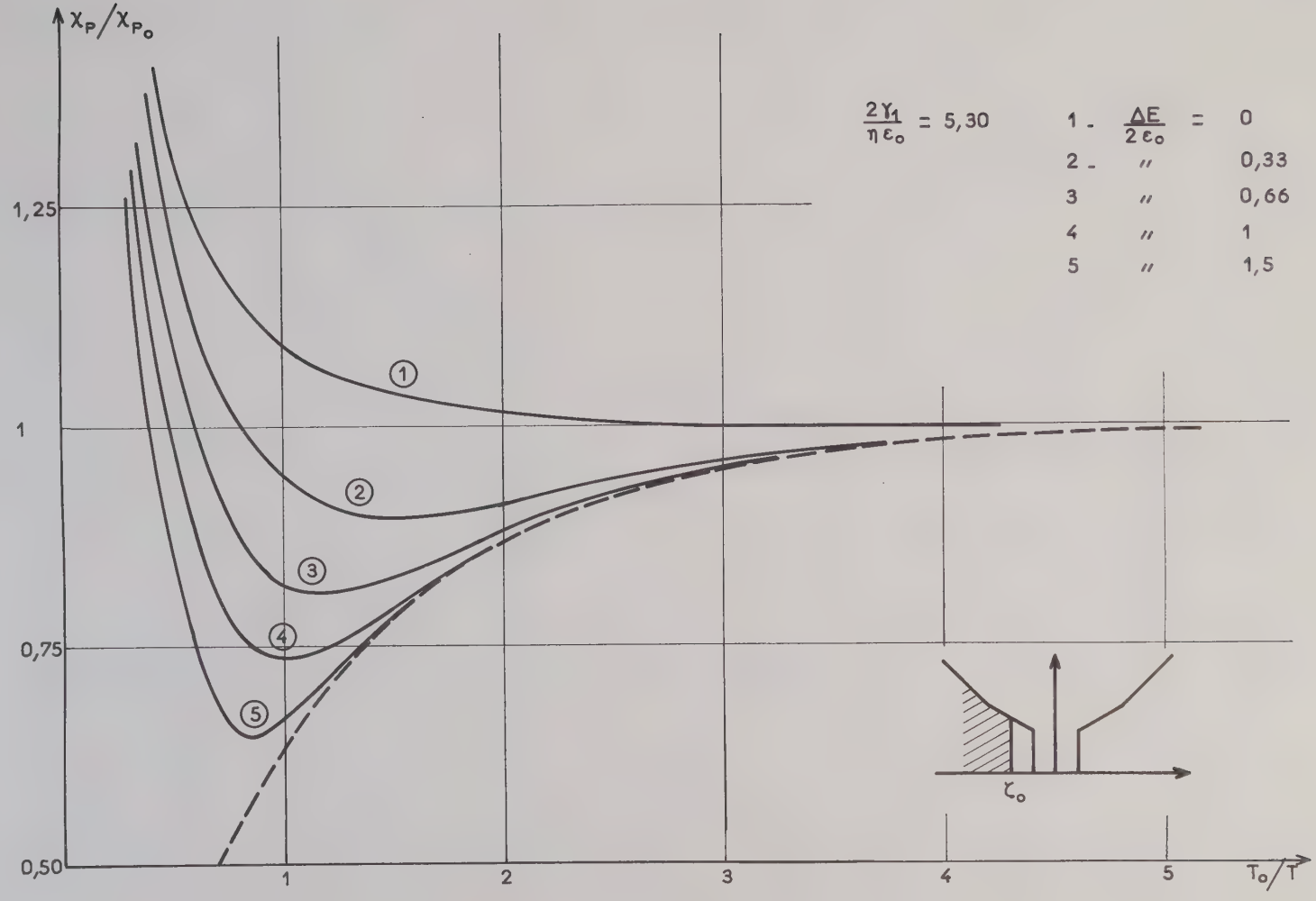

χ_P/χ_{P_o}
1,25
1
0,75
0,50
1
2
3
4
5
T_o/T
$\frac{2\gamma_1}{\eta\varepsilon_o} = 5,30$
1 - $\frac{\Delta E}{2\varepsilon_o}$ = 0
2 - " 0,33
3 " 0,66
4 " 1
5 " 1,5
①
②
③
④
⑤
ζ_o

Figure - 9 -

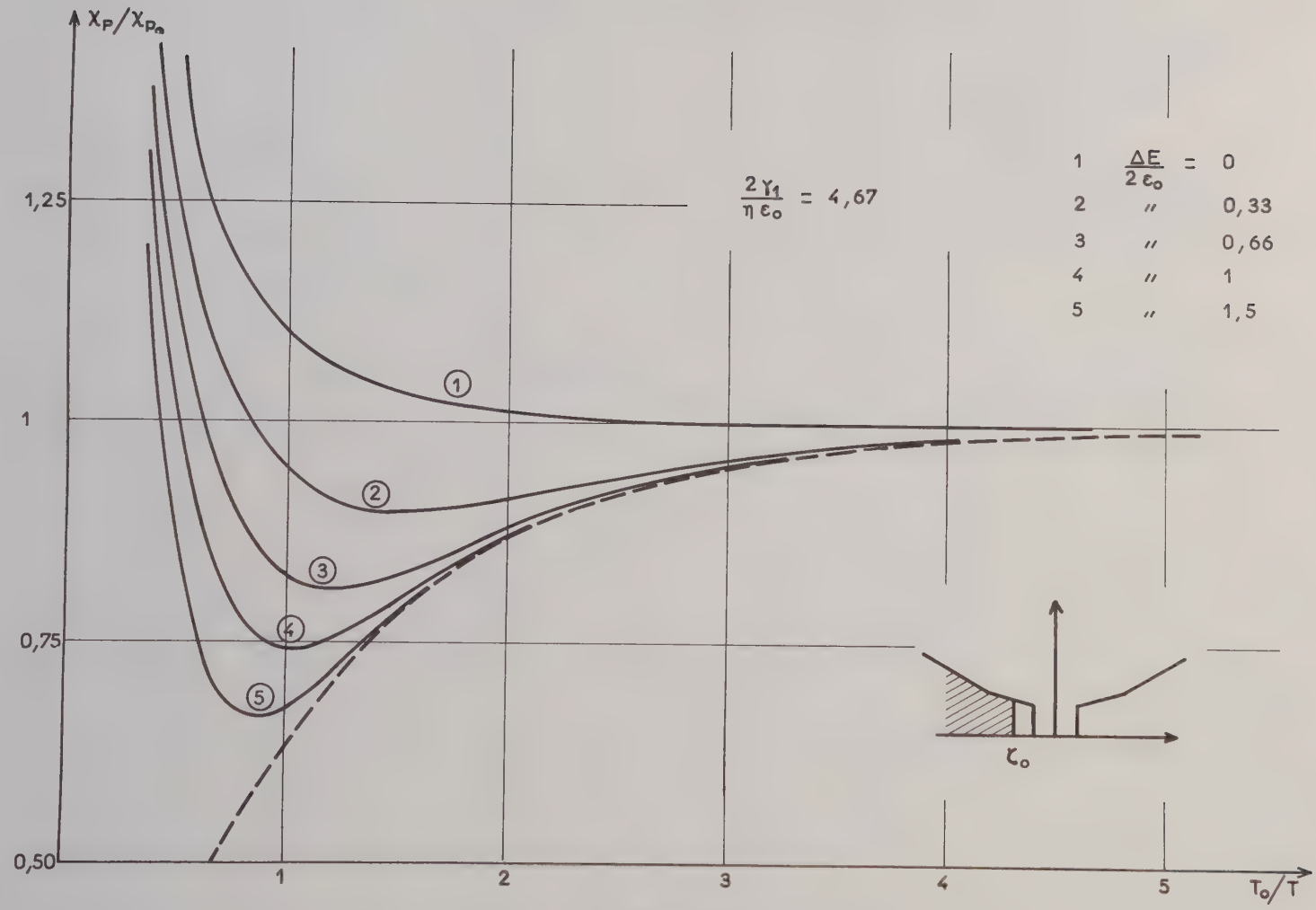

χ_P/χ_{P_0}
1,25
1
0,75
0,50
1
2
3
4
5
T_0/T
$\frac{2\gamma_1}{\eta\varepsilon_0} = 4,67$
1 $\frac{\Delta E}{2\varepsilon_0} = 0$
2 " 0,33
3 " 0,66
4 " 1
5 " 1,5
τ_0

Figure. 10 .

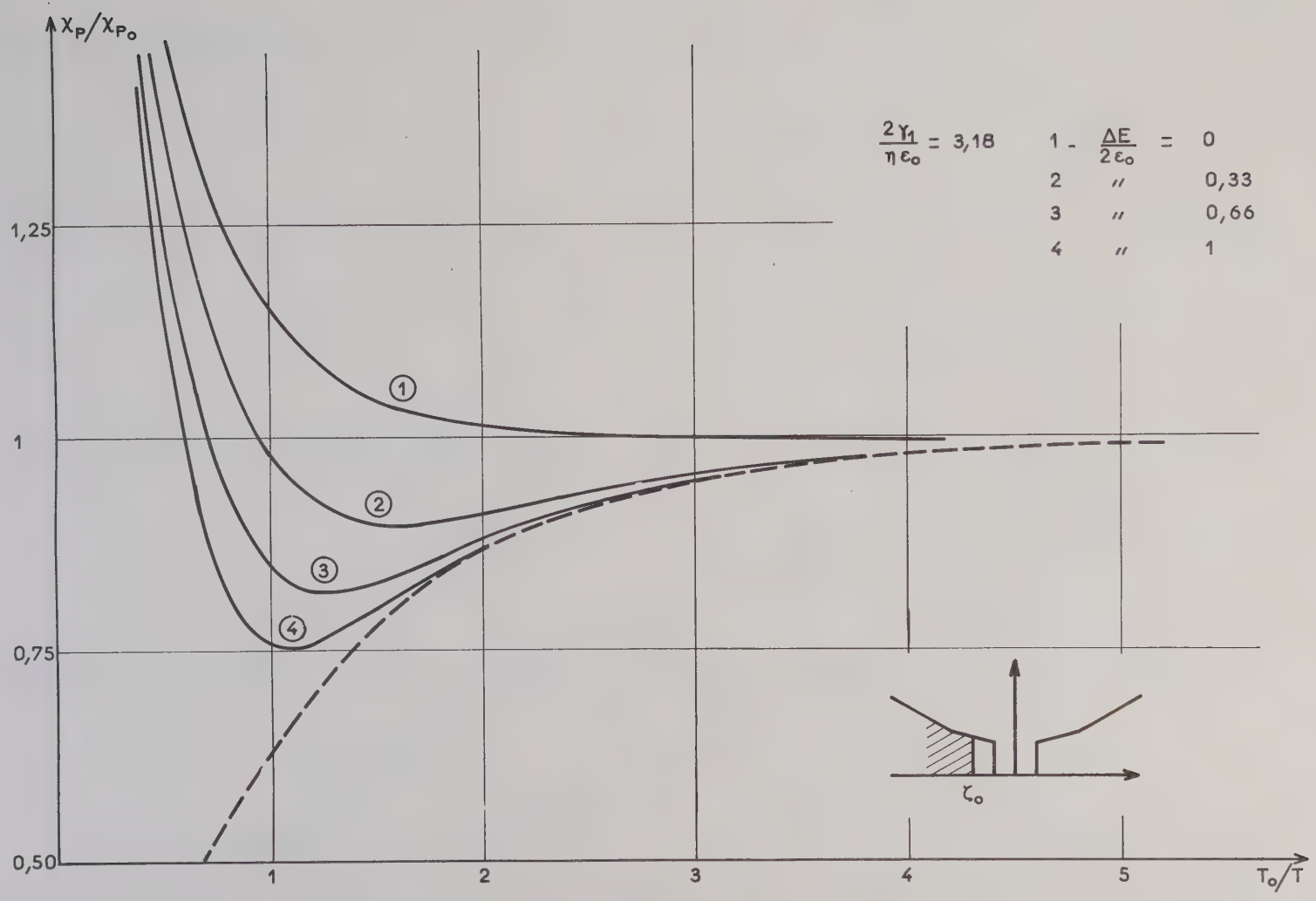

χ_P/χ_{Po}
1,25
1
0,75
0,50
1
2
3
4
5
T_o/T
$\frac{2\gamma_1}{\eta\varepsilon_o} = 3{,}18$
1 - $\frac{\Delta E}{2\varepsilon_o}$ = 0
2 " 0,33
3 " 0,66
4 " 1
ζ_o

Figure_11 -

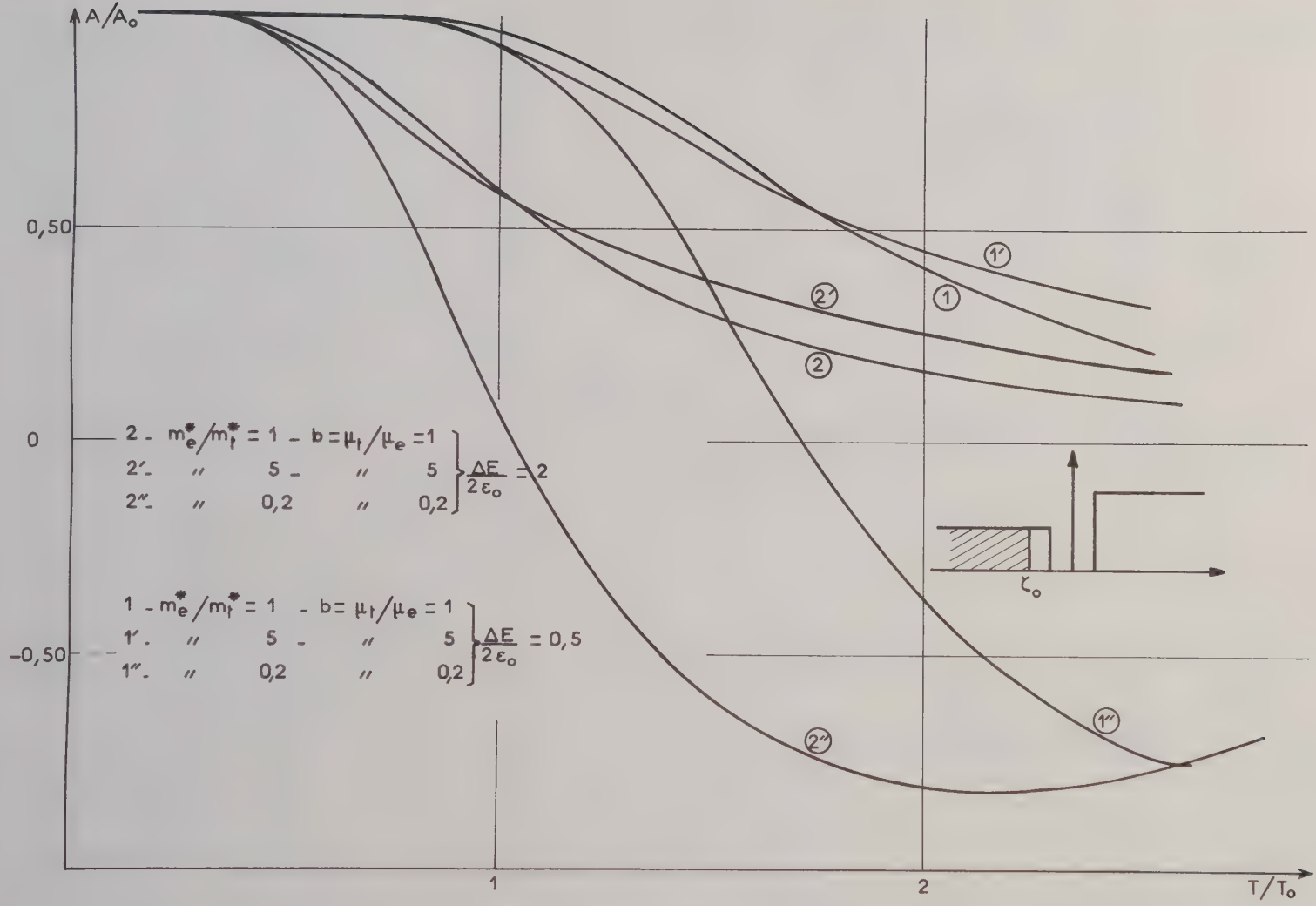

A/A₀
0,50
0
-0,50
2 - m*e/m*t = 1 - b = μt/μe = 1
2' - " 5 - " 5
2'' - " 0,2 " 0,2
ΔE/2ε₀ = 2
1 - m*e/m*t = 1 - b = μt/μe = 1
1' - " 5 - " 5
1'' - " 0,2 " 0,2
ΔE/2ε₀ = 0,5
1'
2'
1
2
1''
2''
ζ₀
1
2
T/T₀

Figure - 12 -

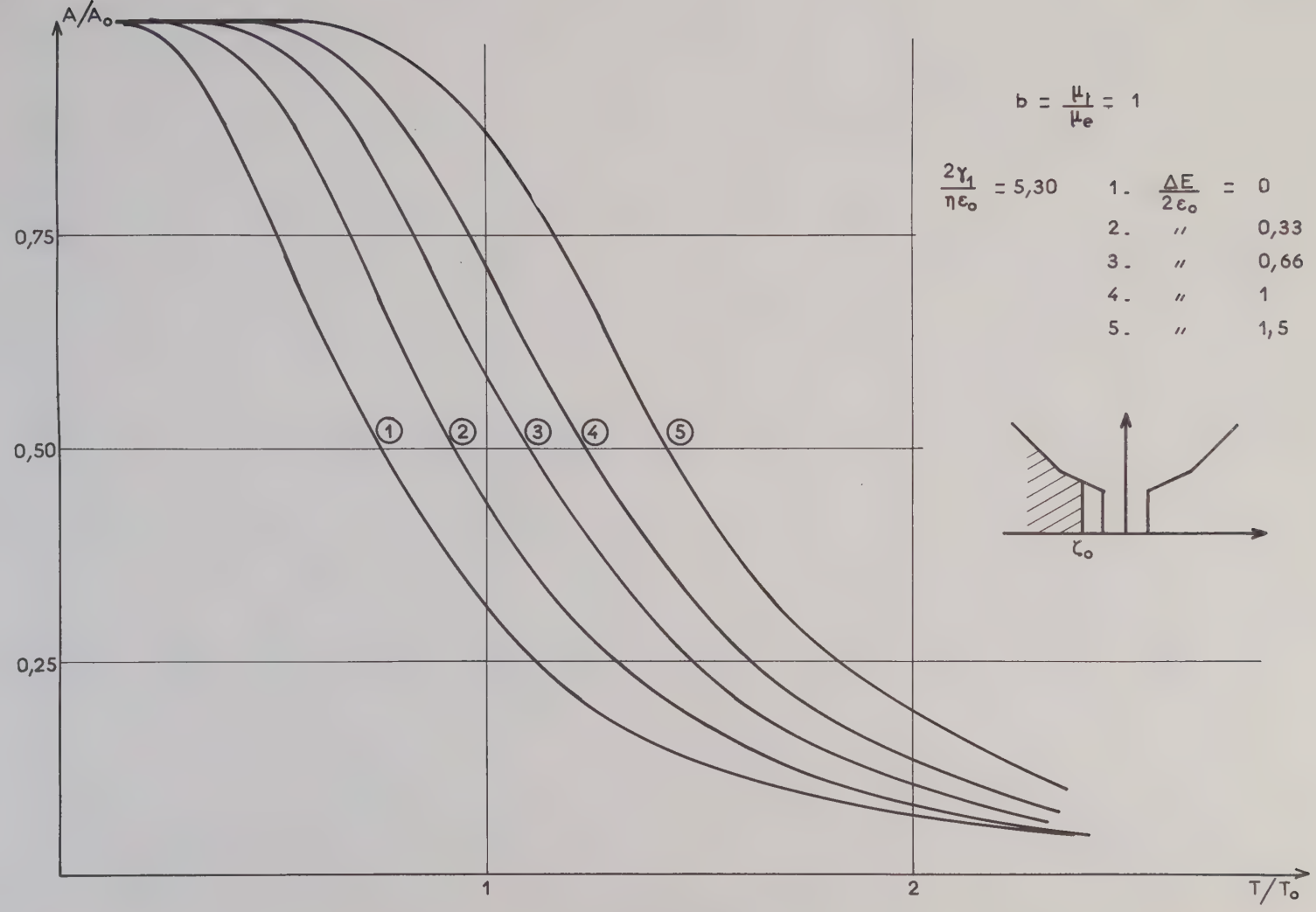

A/A₀
0,75
0,50
0,25
1
2
T/T₀
b = μ₁/μ_e = 1
2γ₁/ηε₀ = 5,30
1. ΔE/2ε₀ = 0
2. " 0,33
3. " 0,66
4. " 1
5. " 1,5
ζ₀

Figure. 13 .

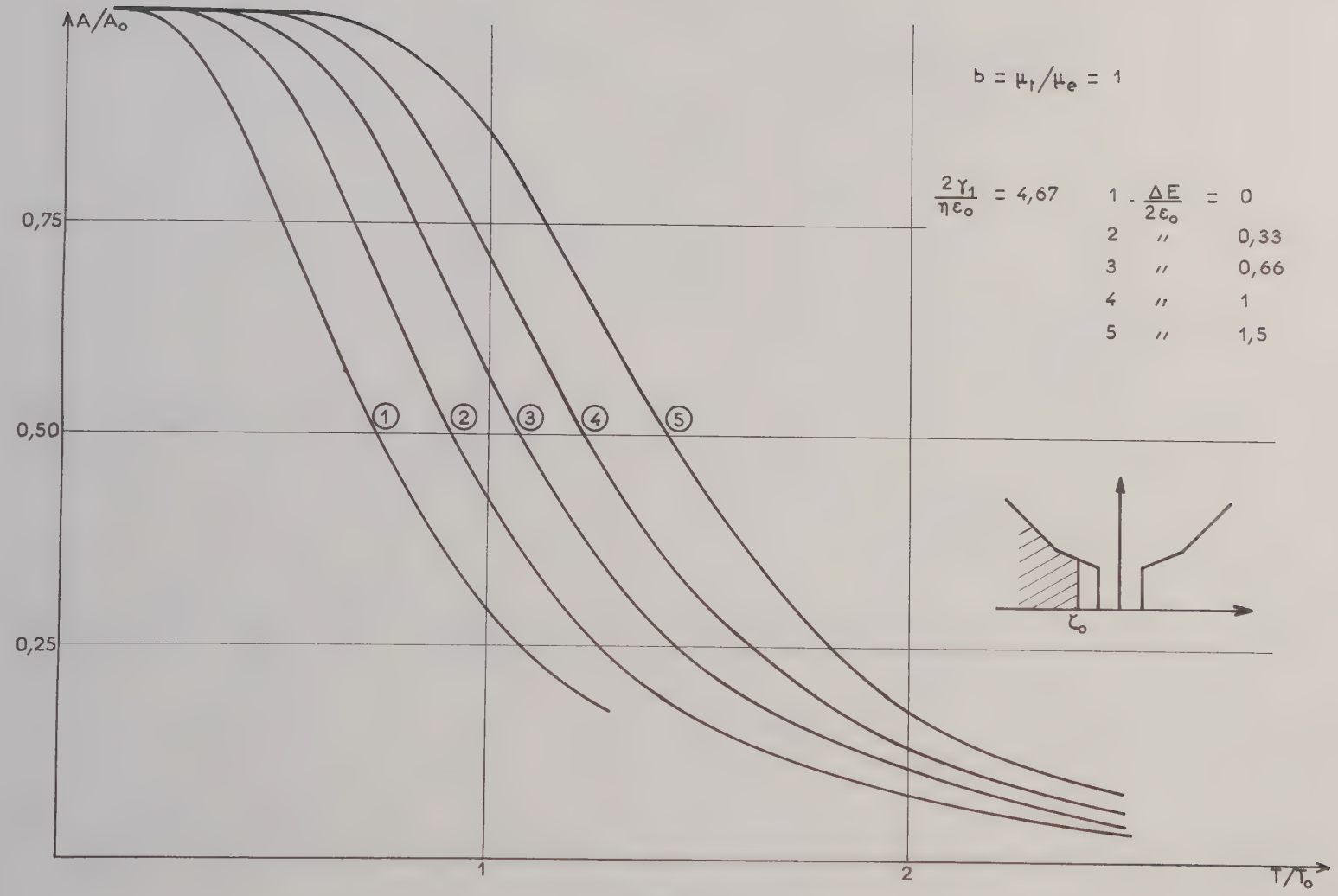

A/A₀
0,75
0,50
0,25
1
2
T/T₀
b = μ_i/μ_e = 1
2γ_1/ηε₀ = 4,67
1 . ΔE/2ε₀ = 0
2 " 0,33
3 " 0,66
4 " 1
5 " 1,5
①
②
③
④
⑤
ζ₀

Figure - 14 .

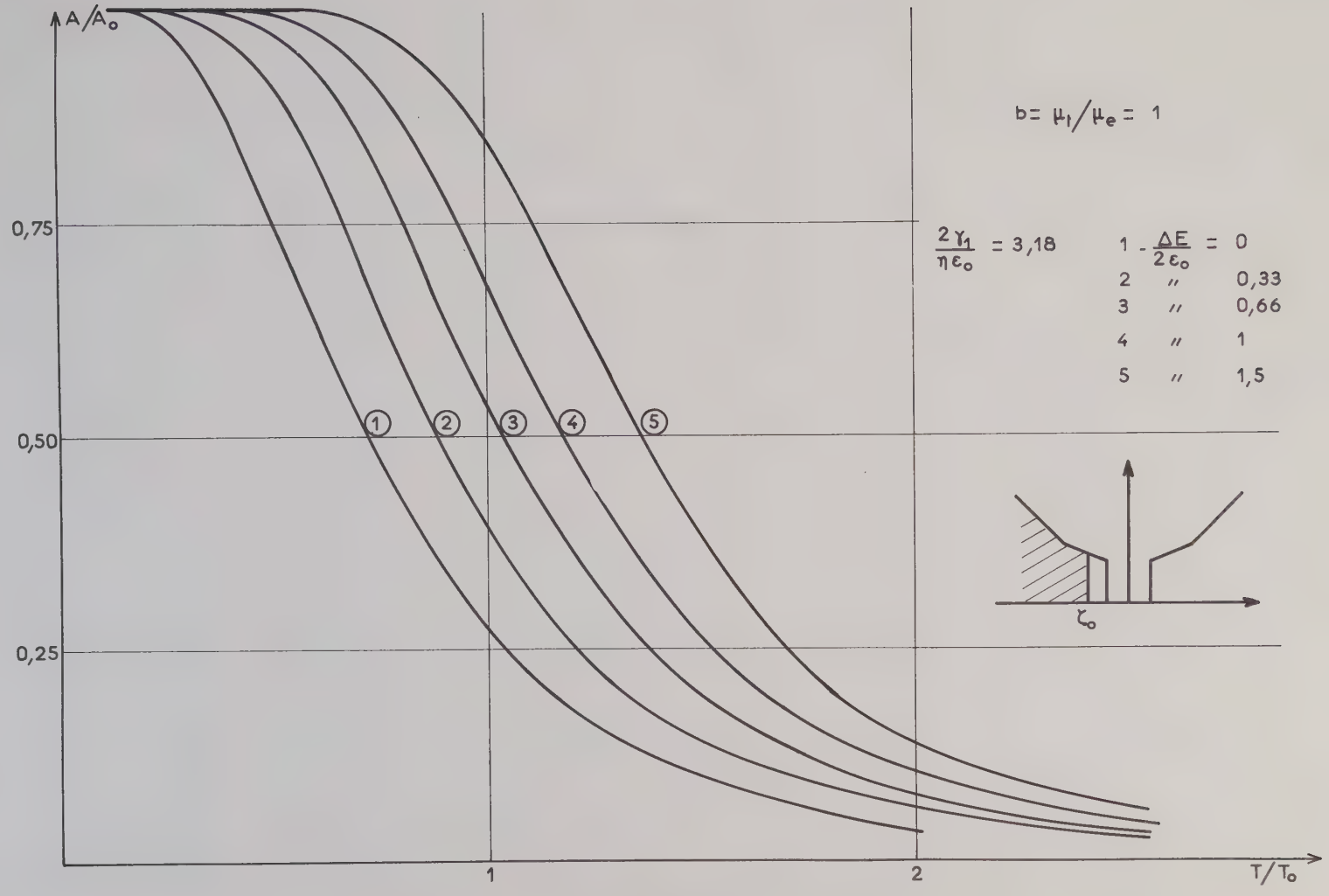

A/A₀
0,75
0,50
0,25
1
2
T/T₀
b= μ₁/μ_e = 1
2γ₁/ηε₀ = 3,18
1 - ΔE/2ε₀ = 0
2 " 0,33
3 " 0,66
4 " 1
5 " 1,5
1
2
3
4
5
ζ₀

Figure_15_

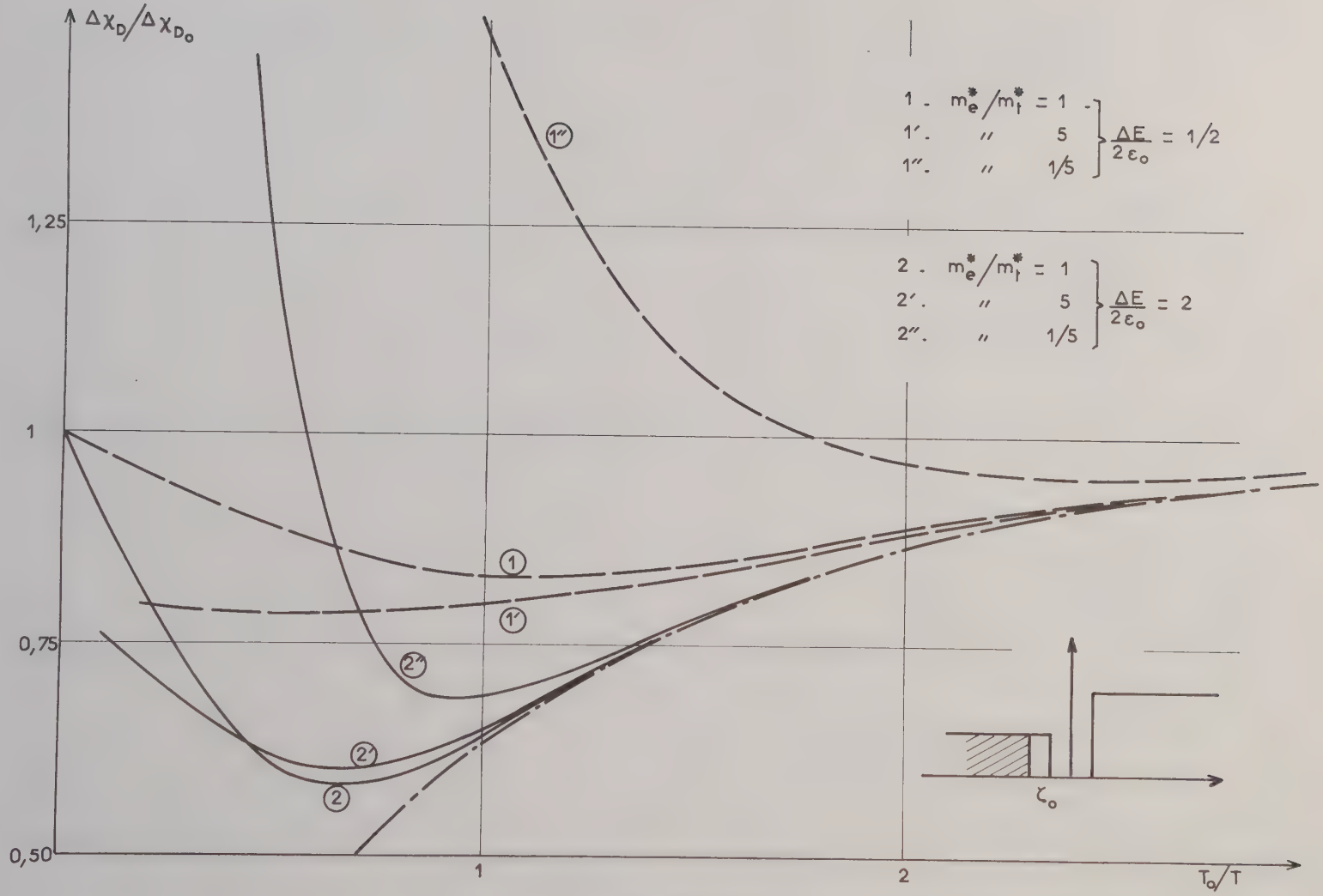

$\Delta\chi_D/\Delta\chi_{D_o}$
1,25
1
0,75
0,50
1
2
T_o/T
1 . m_e^*/m_t^* = 1
1′ . " 5
1″ . " 1/5
$\frac{\Delta E}{2\varepsilon_o}$ = 1/2
2 . m_e^*/m_t^* = 1
2′ . " 5
2″ . " 1/5
$\frac{\Delta E}{2\varepsilon_o}$ = 2
ζ_o

Figure - 16 -

CHAPITRE III

COMPARAISON DES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET THEORIQUES

Les résultats théoriques étant ainsi établis, nous allons les confronter aux résultats expérimentaux relatifs à quelques carbones représentatifs des différents stades de la graphitation.

Nous avons choisi les échantillons suivants :

- Cokes G. F. E. C. : H.T.T. = 1700 Durée = 4 heures
  « « « 8 heures
  « 2000 « 1 heure
  « « « 10 heures
  « 2200 « 2 heures
  « 2400 « 5 heures

- Pyrocarbones : H.T.T. = 2100
  « 2700

Les échantillons de H.T.T. = 1700 et 2000, ainsi que le pyrocarbone déposé à 2100° sont des carbones presque totalement turbostratiques ($d_{002} > 3{,}42$ Å), par contre, les échantillons 2200°, 2400° et le pyrocarbone retraité à 2700° sont nettement plus graphités et appartiennent au second domaine de graphitation.

Pour un carbone et une propriété donnés, le choix de la courbe théorique respectant le mieux les points expérimentaux permettra de déterminer les paramètres définissant la structure électronique de ce carbone suivant le modèle utilisé.

Un modèle s'avèrera donc satisfaisant si les paramètres issus de l'interprétation d'une propriété permettent de rendre compte des autres propriétés.

Nous tirerons la valeur des paramètres de la confrontation des résultats théoriques et expérimentaux concernant le diamagnétisme *, propriété la mieux connue expérimentalement, tout au moins quand nous disposerons d'une expression théorique du diamagnétisme, c'est-à-dire pour les modèles du «gaz bidimensionnel», «STB» et «GTD».

Pour les modèles «CT», nous utiliserons, faute de mieux comme propriété «pilote», le paramagnétisme dont l'expression théorique est facile à obtenir, mais dont la mesure est peu précise.

A partir des paramètres ainsi déterminés, nous calculerons la variation thermique théorique des deux autres propriétés et la comparaison avec les résultats expérimentaux permettra de juger de la validité du modèle utilisé.

Pour chaque modèle et pour chaque échantillon, nous présenterons donc sur la même figure :

- La courbe théorique respectant la variation thermique expérimentale du diamagnétisme (ou du paramagnétisme pour les modèles «CT»).

- Les points expérimentaux relatifs aux trois propriétés étudiées.

I - MODELE DU GAZ BIDIMENSIONNEL

L'équation théorique de la susceptibilité diamagnétique permet de rendre compte, dans l'intervalle de température 80 - 700°K, de la variation thermique expérimentale de la susceptibilité de tous les carbones que nous avons étudiés, à l'exception de celle du Pyrocarbone 2700.

Les valeurs des paramètres qui permettent de faire coïncider courbes théoriques et résultats expérimentaux sont réunies dans le tableau ci-après.

* L'anisotropie des cokes n'étant pas directement mesurable, nous la calculerons à partir de la susceptibilité moyenne au moyen de la formule : $\Delta\chi = 3(\bar{\chi} + 0{,}85.10^{-6})$ déjà utilisée dans la 1ère partie (p. 39).

Carbone	$a_t = m/m^*_t$	ϵ_o (eV)
1700-4h	46,2	0,0517
1700-8h	51,7	0,0474
2000-1h	97,7	0,0379
2000-10h	120,5	0,0297
2200-2h	118	0,0293
2400-5h	121,2	0,0310
Pyro.2100	295	0,0158

Les figures 17 à 23 font apparaître un désaccord quasi-général entre la variation thermique théorique du paramagnétisme calculée à partir des paramètres issus du diamagnétisme et la variation thermique expérimentale. La théorie conduit, en effet, à des valeurs nettement supérieures aux valeurs mesurées sauf dans le cas du coke de H.T.T. 1700-8h pour lequel l'accord est satisfaisant.

D'autre part, alors que le coefficient Hall mesuré varie avec la température, le coefficient théorique est, par hypothèse, invariant. Il est d'ailleurs toujours nettement supérieur aux valeurs expérimentales.

En conclusion, bien qu'il permette de représenter de façon satisfaisante la variation thermique du diamagnétisme des carbones, le modèle du «Gaz bidimensionnel» ne peut rendre compte à la fois du diamagnétisme, du paramagnétisme et de l'effet Hall.

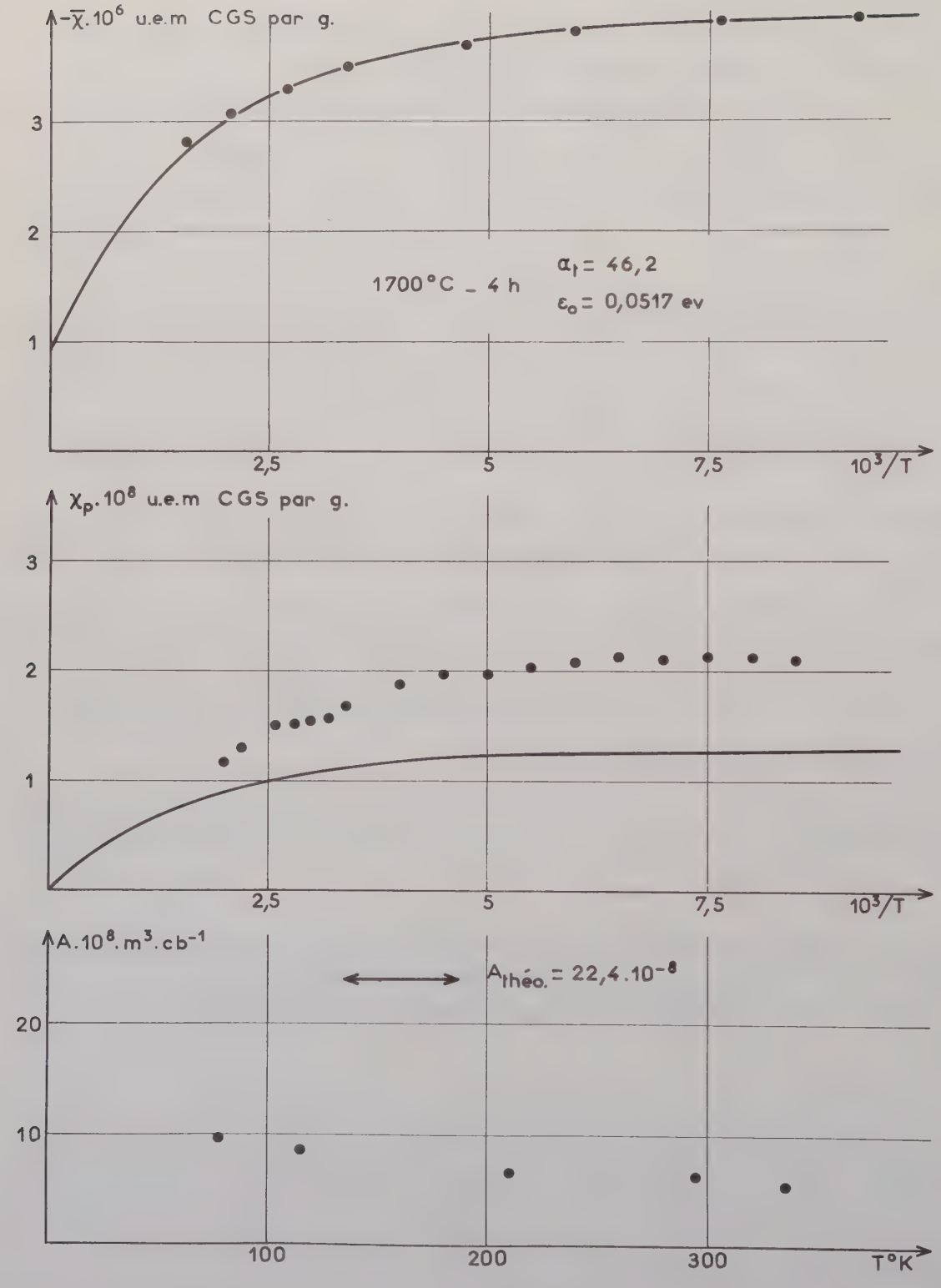

$-\overline{\chi}.10^6$ u.e.m CGS par g.
3
2
1
1700°C _ 4 h
$\alpha_1 = 46,2$
$\varepsilon_o = 0,0517$ ev
2,5
5
7,5
$10^3/T$
$\chi_p.10^8$ u.e.m CGS par g.
3
2
1
2,5
5
7,5
$10^3/T$
$A.10^8.m^3.cb^{-1}$
$A_{théo.} = 22,4.10^{-8}$
20
10
100
200
300
T°K

Figure_ 17 _

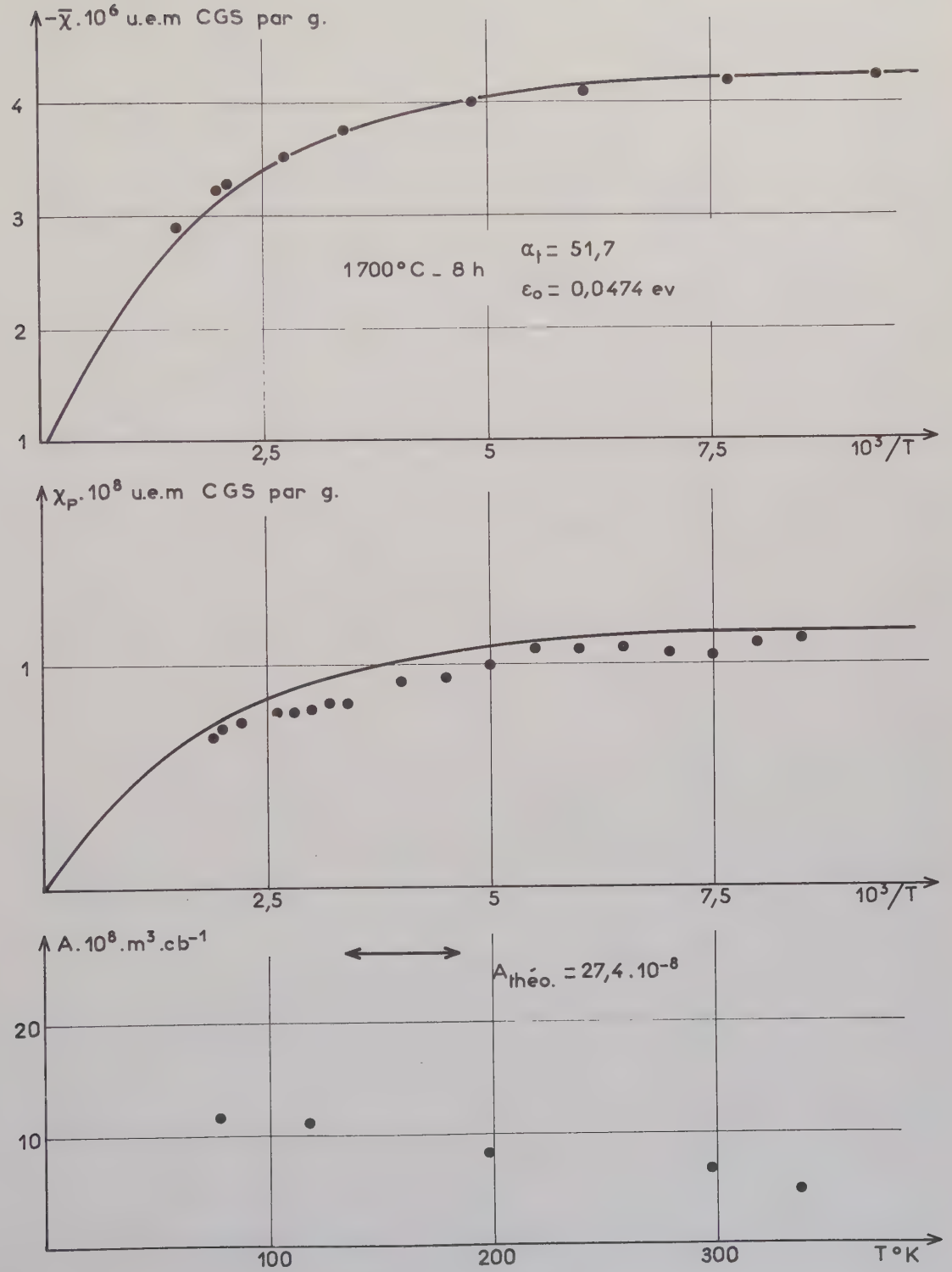

$-\overline{\chi}.10^6$ u.e.m CGS par g.
4
3
2
1
1700°C - 8 h
$\alpha_t = 51,7$
$\varepsilon_o = 0,0474$ ev
2,5
5
7,5
$10^3/T$
$\chi_p.10^8$ u.e.m CGS par g.
1
2,5
5
7,5
$10^3/T$
$A.10^8.m^3.cb^{-1}$
$A_{théo.} = 27,4.10^{-8}$
20
10
100
200
300
T°K

Figure - 18 -

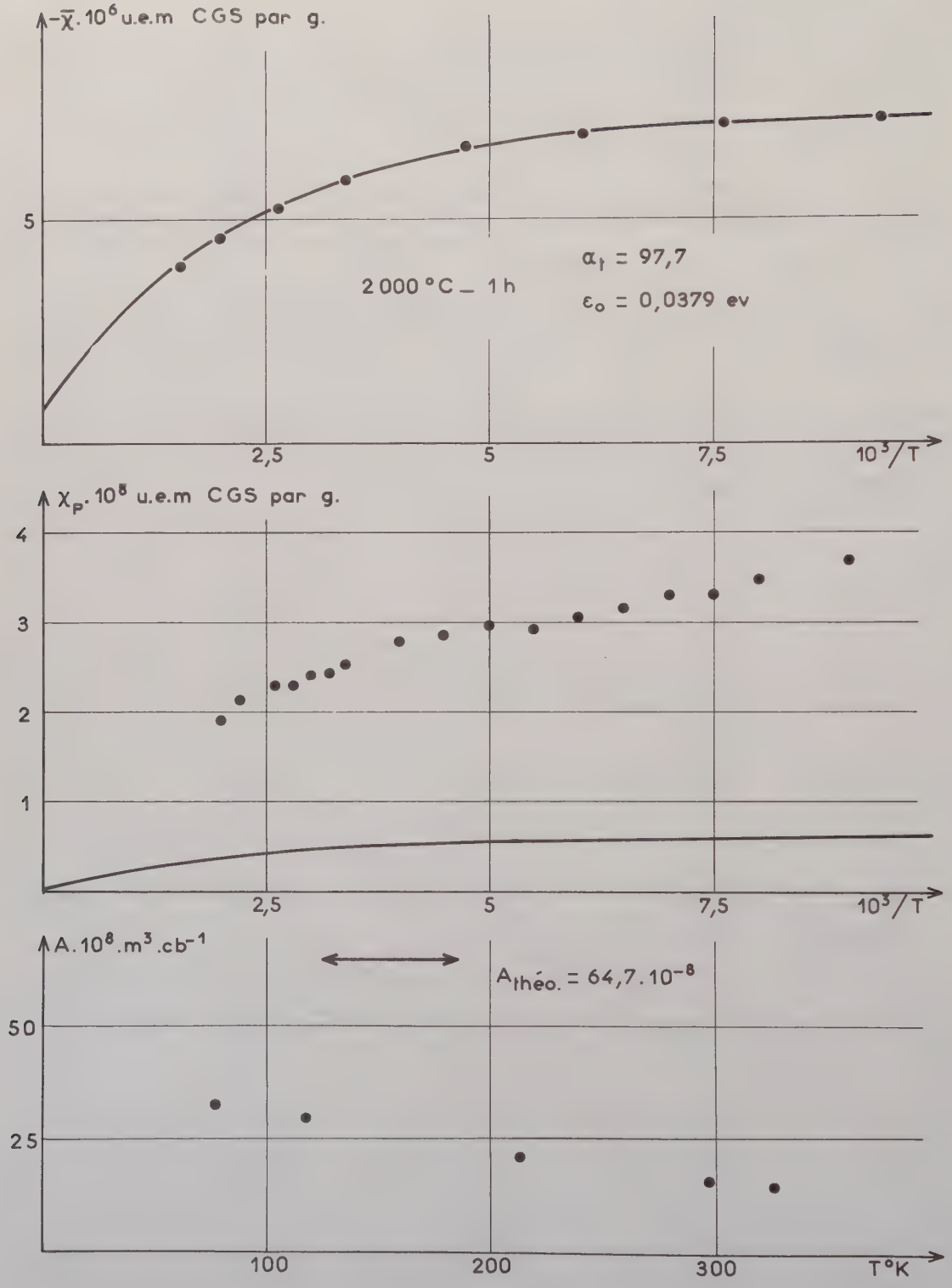

$-\overline{\chi}.10^6$ u.e.m CGS par g.
5
2,5
5
7,5
$10^3/T$
2 000 °C – 1 h
$\alpha_1 = 97,7$
$\varepsilon_o = 0,0379$ ev
$\chi_p.10^8$ u.e.m CGS par g.
4
3
2
1
2,5
5
7,5
$10^3/T$
$A.10^8.m^3.cb^{-1}$
$A_{théo.} = 64,7.10^{-8}$
50
25
100
200
300
T°K

Figure. 19 –

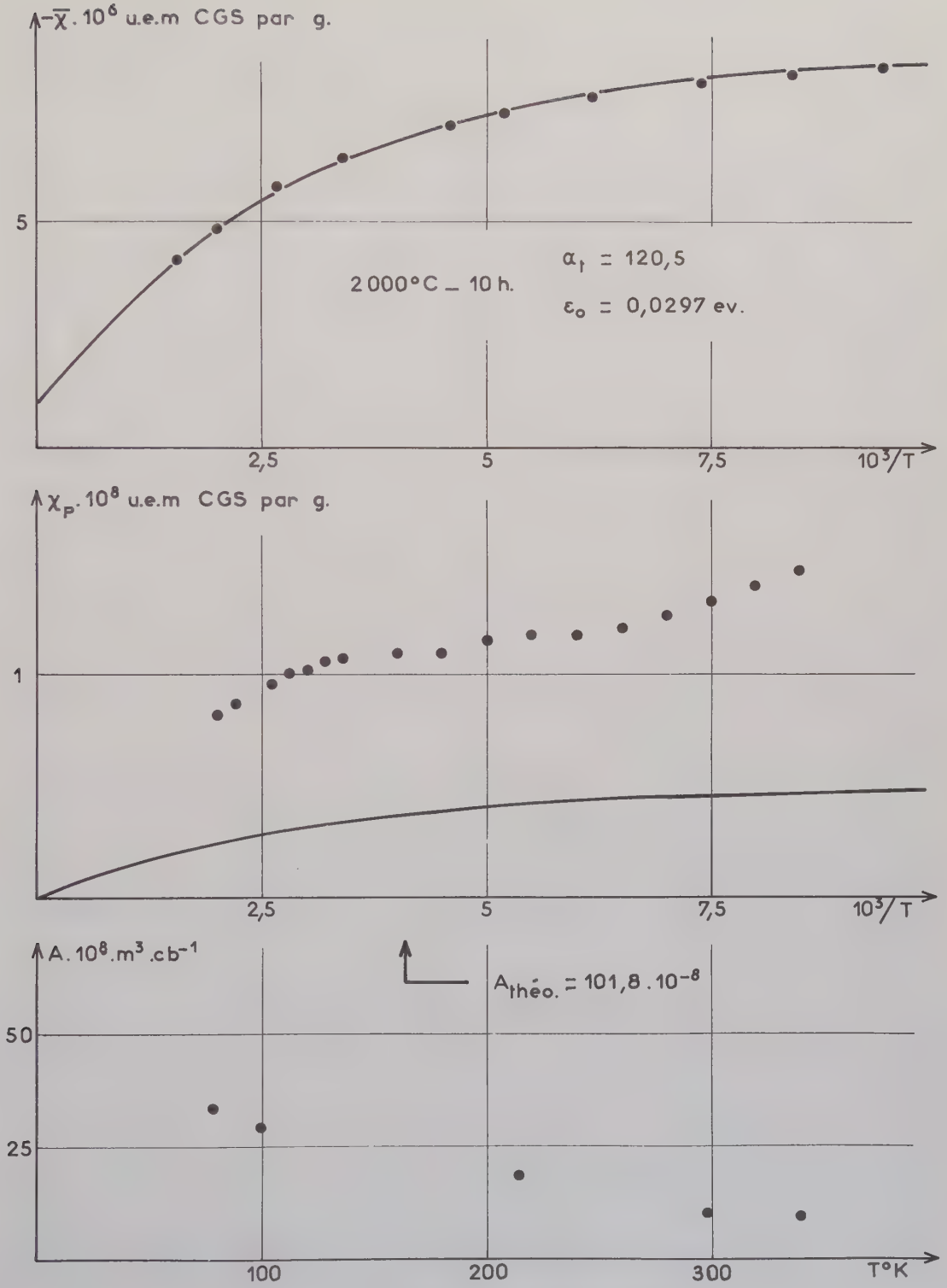

$-\overline{\chi}.10^6$ u.e.m CGS par g.
5
2 000°C _ 10 h.
α_1 = 120,5
ε_o = 0,0297 ev.
2,5
5
7,5
$10^3/T$
$\chi_p.10^8$ u.e.m CGS par g.
1
2,5
5
7,5
$10^3/T$
$A.10^8.m^3.cb^{-1}$
$A_{théo.}$ = 101,8 . 10^{-8}
50
25
100
200
300
T°K

Figure. 20 _

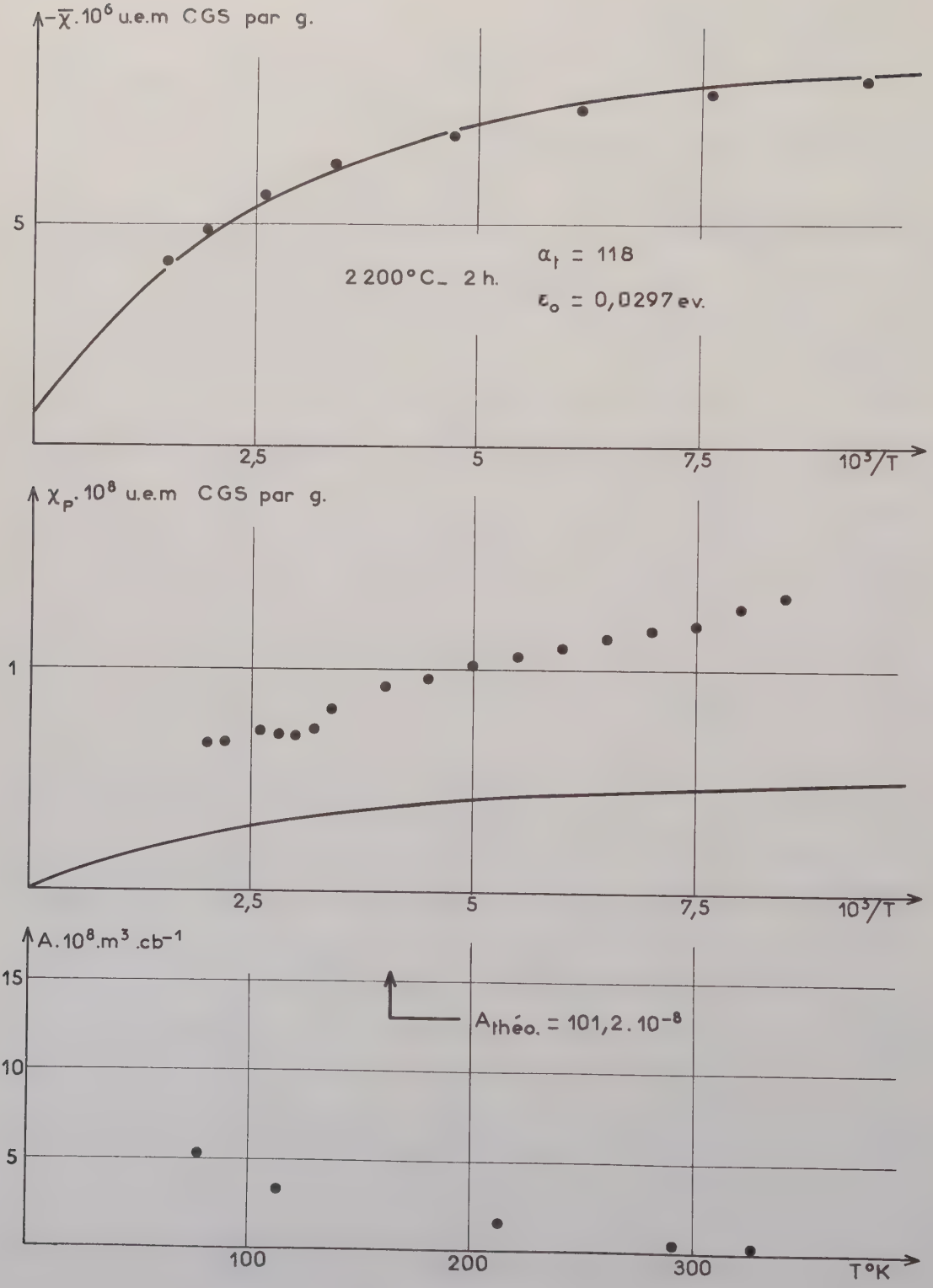

$-\overline{\chi}.10^6$ u.e.m CGS par g.
5
2 200°C_ 2 h.
α_t = 118
ε_o = 0,0297 ev.
2,5
5
7,5
$10^3/T$
$\chi_p.10^8$ u.e.m CGS par g.
1
2,5
5
7,5
$10^3/T$
$A.10^8.m^3.cb^{-1}$
15
10
5
$A_{théo.}$ = 101,2.10^{-8}
100
200
300
T°K

Figure_21_

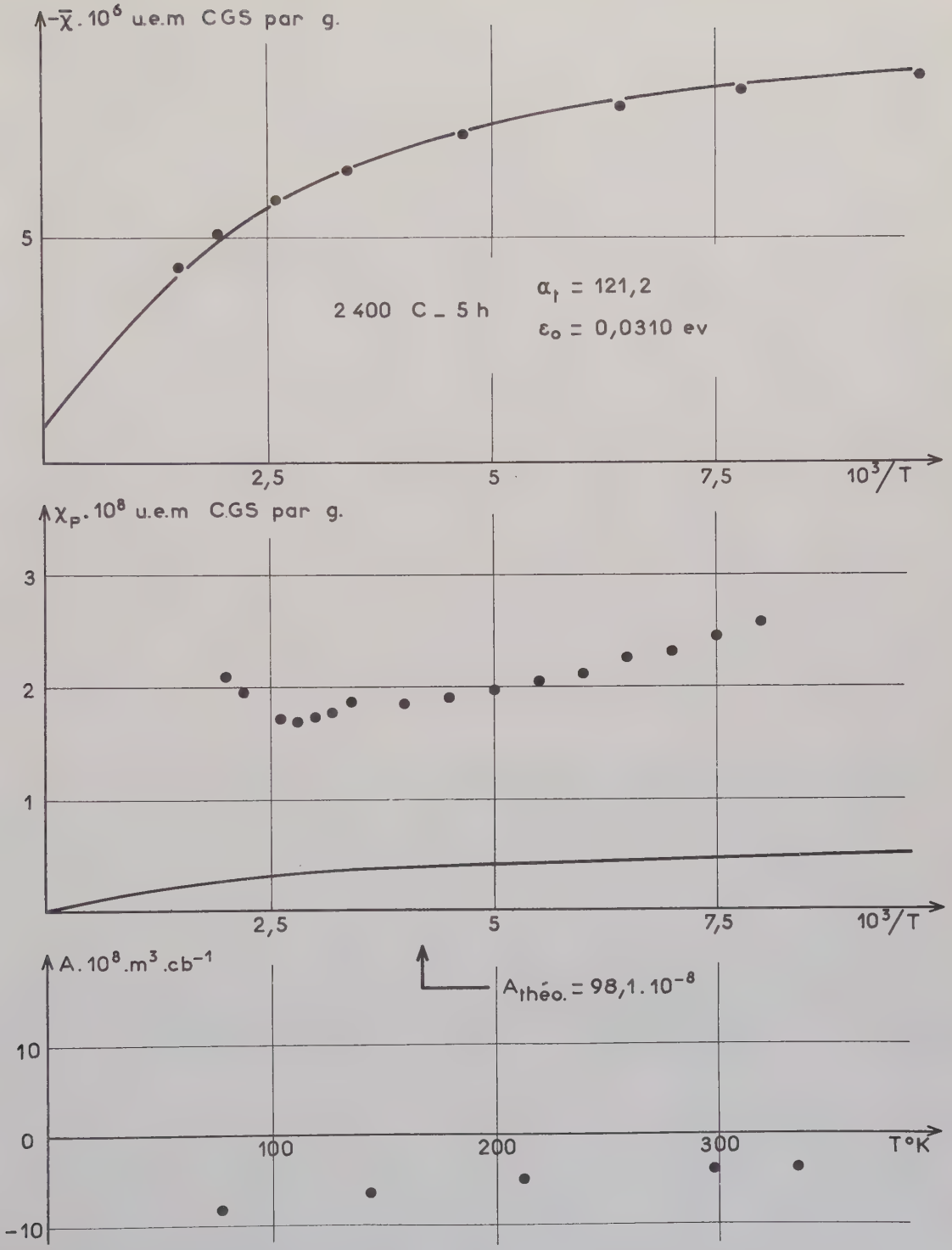
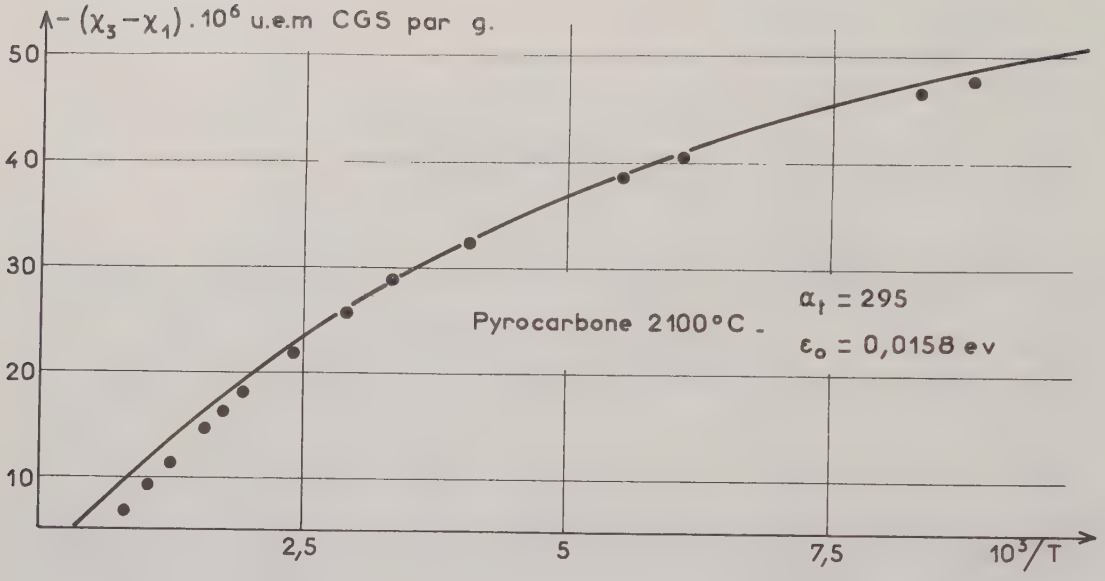

$-\bar{\chi} \cdot 10^6$ u.e.m CGS par g.
5
2 400 C _ 5 h
$\alpha_1 = 121,2$
$\varepsilon_o = 0,0310$ ev
2,5
5
7,5
$10^3/T$
$\chi_P \cdot 10^8$ u.e.m CGS par g.
3
2
1
2,5
5
7,5
$10^3/T$
$A \cdot 10^8 \cdot m^3 \cdot cb^{-1}$
$A_{théo.} = 98,1 \cdot 10^{-8}$
10
0
-10
100
200
300
T°K

Figure _ 22 _


$-(\chi_3-\chi_1).10^6$ u.e.m CGS par g.
50
40
30
20
10
2,5
5
7,5
$10^3/T$
Pyrocarbone 2100°C -
$\alpha_t = 295$
$\varepsilon_o = 0,0158$ ev

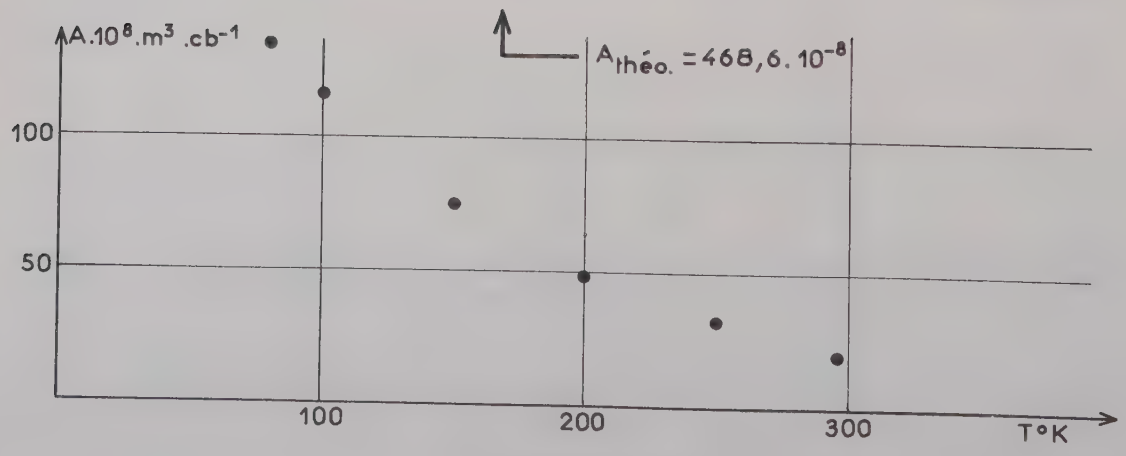

$A.10^8.m^3.cb^{-1}$
$A_{théo.} = 468,6.10^{-8}$
100
50
100
200
300
T°K

Figure - 23 -

II - MODELE S.T.B.

Les expressions des susceptibilités diamagnétique et paramagnétique à 0°K étant identiques à celles issues du modèle précédent (gaz bidimensionnel), le désaccord déjà observé entre le paramagnétisme théorique et les résultats expérimentaux subsiste.

D'autre part, les courbes théoriques (fig. 2 et 16) représentant l'évolution de $\Delta\chi_D/\Delta\chi_{D_o}$ en fonction de $\frac{T_o}{T}$ comportent toutes un minimum, situé à une température d'autant plus basse que les rapports $\frac{m^*_e}{m^*_t}$ et $\frac{\Delta E}{2\epsilon_o}$ sont plus faibles. Au-delà du minimum, vers les basses températures, les courbes se superposent à la courbe d'équation : $1 - e^{-T_o/T}$, qui est la courbe théorique du modèle du «gaz bidimensionnel».

Or, nous avons vu que le diamagnétisme expérimental obéit, dans tout le domaine de température où nous avons pu l'étudier, à cette loi : $\Delta\chi_D = \Delta\chi_{D^o}\ (1 - e^{-\frac{T_o}{T}})$*, il nous sera donc impossible de déterminer véritablement les paramètres ΔE et m^*_e. Tout au au plus est-il possible de définir une valeur limite inférieure de ΔE telle que, dans le domaine de température étudié, la courbe théorique soit confondue avec la courbe d'équation : $1 - e^{-T_o/T}$ qui respecte les points expérimentaux. Cette valeur de ΔE ne dépend donc que de la plus haute température à laquelle a été mesurée la susceptibilité de l'échantillon.

Les valeurs de ΔE ainsi obtenues, conduisent à un coefficient de Hall positif, indépendant de la température de 80°K à 400°K et, par suite, ne permettent pas de rendre compte de l'effet Hall observé. Ce désaccord constaté pour tous les échantillons étudiés, est illustré par les figures 24 à 26.

* On notera le cas particulier des carbones «dopés» au bore dont le diamagnétisme évolue en fonction de la température de façon très différente (19). Nous avons, d'ailleurs, pu rendre compte de ce comportement remarquable du diamagnétisme, de même que de l'effet Hall et du paramagnétisme de quelques pyrocarbones borés à l'aide d'un modèle dérivé du modèle S.T.B. symétrique. (Appendice II).

Le modèle S.T.B. ne permet donc pas d'interpréter simultanément diamagnétisme, paramagnétisme et Effet HALL.

III - MODELE CT SIMPLIFIE

Aucune expression théorique générale du diamagnétisme n'étant connue, nous comparerons les résultats théoriques et expérimentaux relatifs au paramagnétisme.

De la valeur de la susceptibilité paramagnétique à 0°K, déduite de l'expérience, on tire immédiatement la somme $\frac{\Delta E}{2} + \epsilon_o$

Le choix de la courbe théorique respectant le mieux les points expérimentaux devrait permettre la détermination du rapport $\frac{\Delta E}{2\epsilon_o}$. Or, on observera que les courbes expérimentales suivent assez correctement la loi du «gaz bidimensionnel», il apparaît alors, qu'en pratique, la valeur de ϵ_o sera imposée. La valeur de ΔE sera donc déduite de la somme $\frac{\Delta E}{2} + \epsilon_o$ obtenue à partir de la valeur de χ_p à 0°K. Le tableau ci-dessous réunit les valeurs de ΔE et ϵ_o ainsi déterminées.

Echantillon	ΔE (eV)	ϵ_o (eV)
1700- 4 h	0,307	0,0307
1700- 8 h	0,125	0,0312
2000- 1 h	0,546	0,0276
2000-10 h	0,146	0,0365

Le coefficient Hall calculé à partir de ces paramètres, est pratiquement invariant dans le domaine de température 80-400°K, si l'on admet que le rapport des mobilités : $b = \frac{\mu_t}{\mu_e}$ est égal à 1. En fait, la masse effective «moyenne» des trous est toujours supérieure à celle des électrons et, ce, d'autant plus que la température est

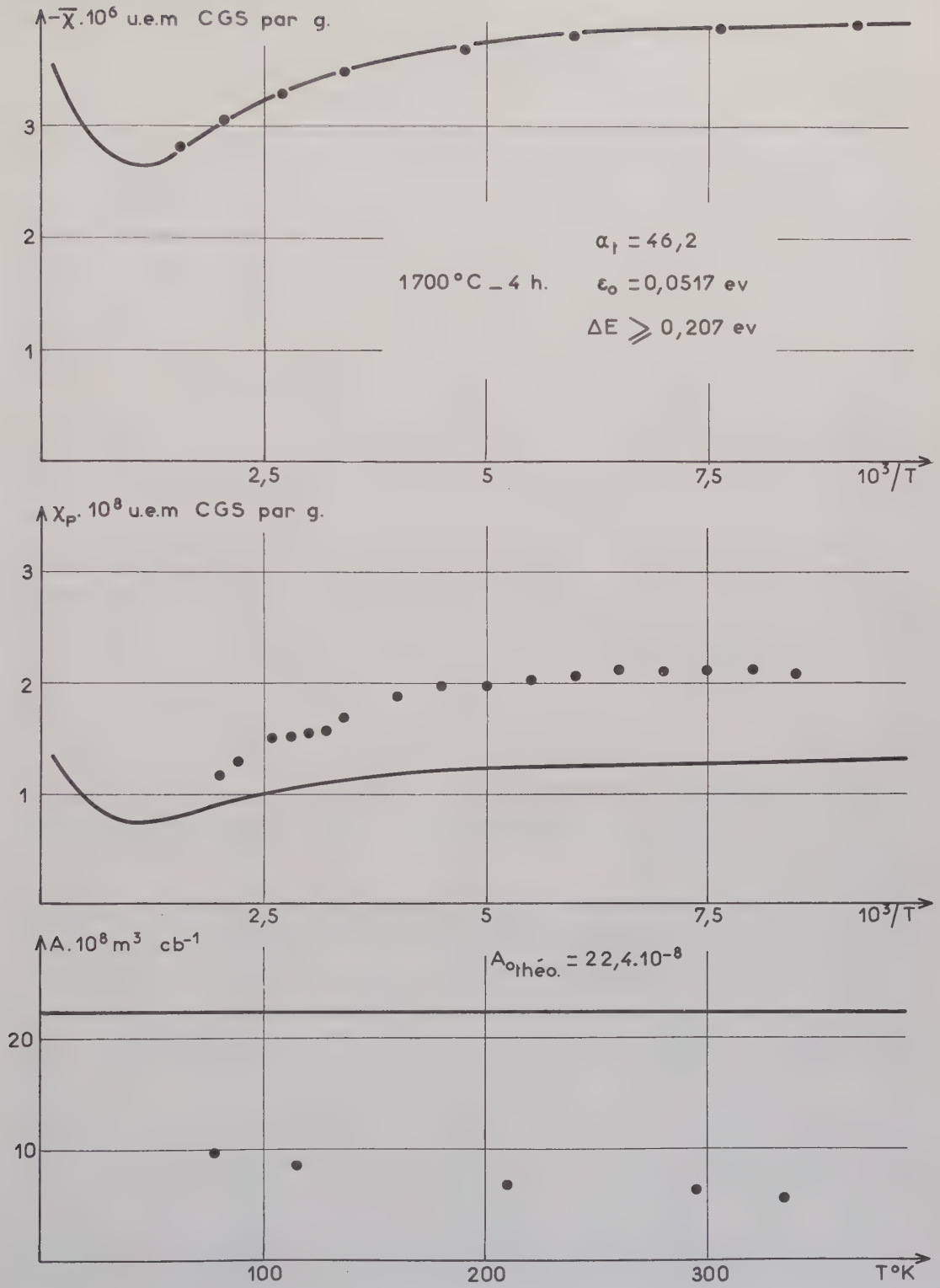

$-\overline{\chi}.10^6$ u.e.m CGS par g.
3
2
1
$\alpha_1 = 46,2$
1700°C _ 4 h.
$\varepsilon_0 = 0,0517$ ev
$\Delta E \geqslant 0,207$ ev
2,5
5
7,5
$10^3/T$
$\chi_P.10^8$ u.e.m CGS par g.
3
2
1
2,5
5
7,5
$10^3/T$
$A.10^8 m^3 cb^{-1}$
$A_{o\,théo.} = 22,4.10^{-8}$
20
10
100
200
300
T°K

Figure_24_

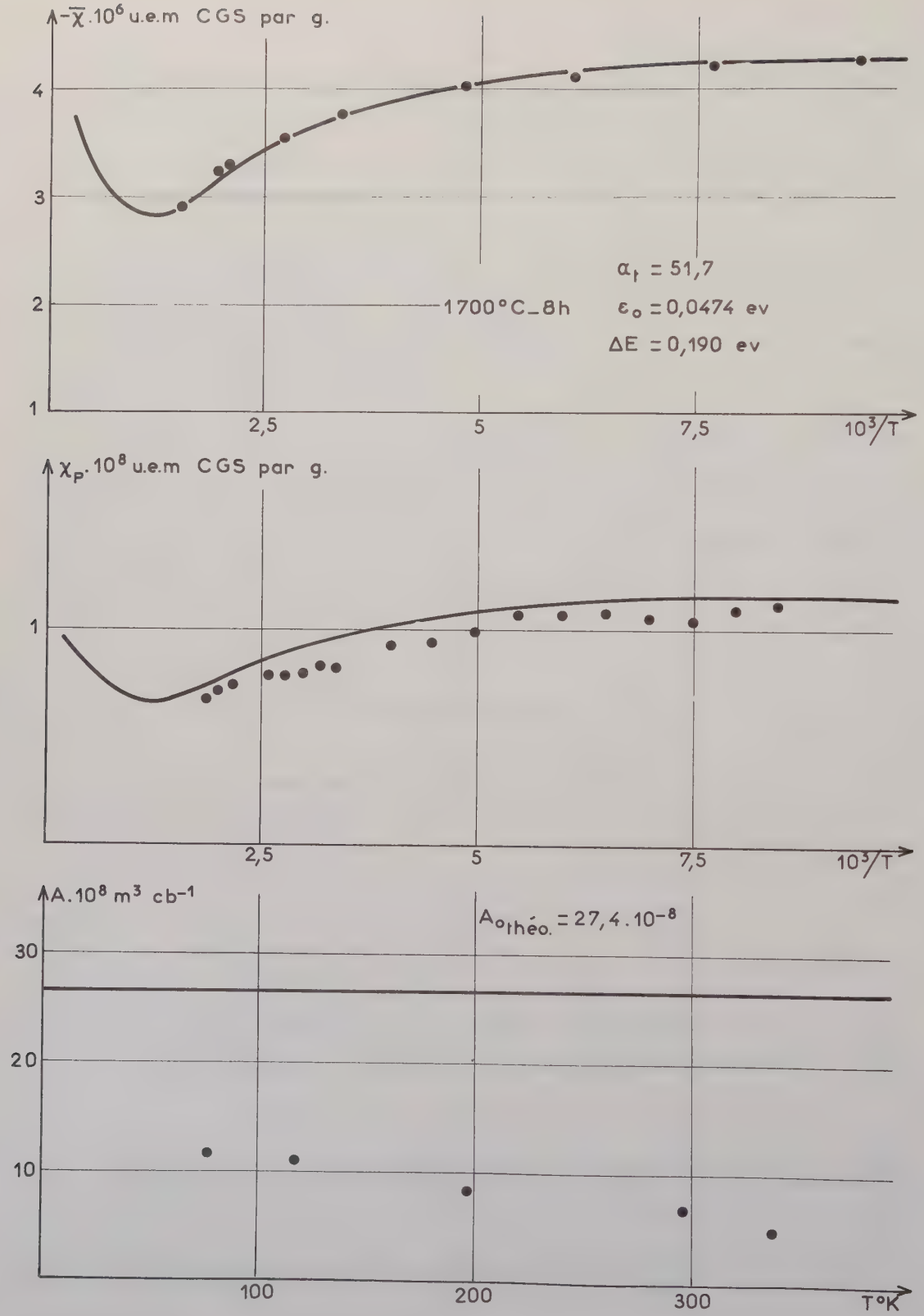

$-\overline{\chi}.10^6$ u.e.m CGS par g.
4
3
2
1
1700°C_8h
$\alpha_1 = 51,7$
$\varepsilon_o = 0,0474$ ev
$\Delta E = 0,190$ ev
2,5
5
7,5
$10^3/T$
$\chi_P.10^8$ u.e.m CGS par g.
1
2,5
5
7,5
$10^3/T$
A.10^8 m^3 cb^{-1}
$A_{o\,théo.} = 27,4.10^{-8}$
30
20
10
100
200
300
T°K

Figure_25

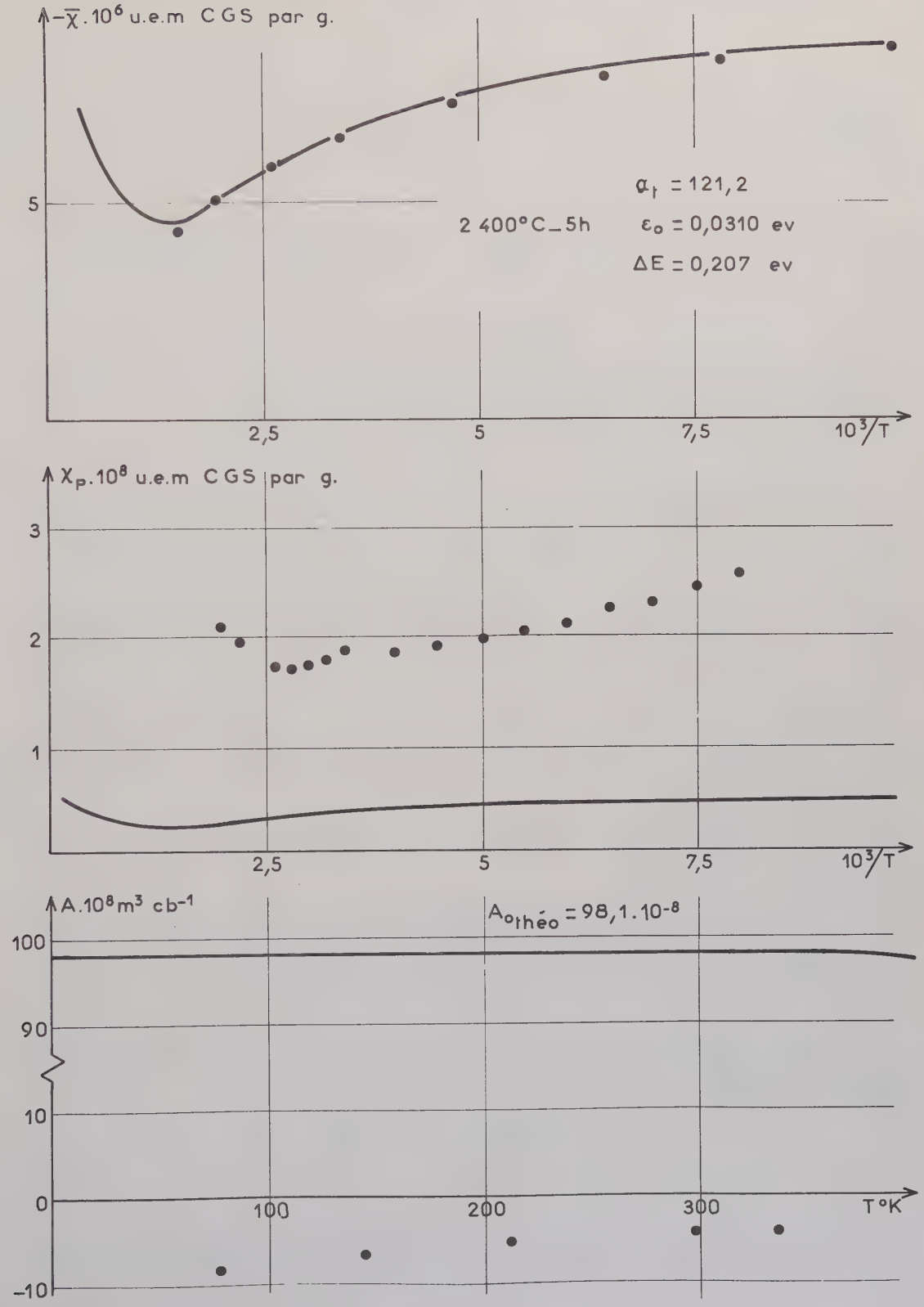

$-\overline{\chi}.10^6$ u.e.m CGS par g.
5
2,5
5
7,5
$10^3/T$
$\alpha_1 = 121,2$
2 400°C_5h
$\varepsilon_o = 0,0310$ ev
$\Delta E = 0,207$ ev
$\chi_p.10^8$ u.e.m CGS par g.
3
2
1
2,5
5
7,5
$10^3/T$
$A.10^8 m^3 cb^{-1}$
$A_{o\,théo} = 98,1.10^{-8}$
100
90
10
0
-10
100
200
300
T°K

Figure_26

plus basse, le rapport b doit, à priori, être inférieur à 1 et diminuer quand la température s'abaisse. Il serait alors possible de rendre compte de l'effet Hall si les valeurs expérimentales étaient toujours inférieures à la valeur théorique A_o du coefficient Hall à 0°K.

C'est le cas des échantillons 1700-4 h et 8 h et 2000-10 h, mais pour le coke 2000° 1 h, il y a incompatibilité absolue entre paramagnétisme et Effet Hall (Fig. 27 à 30).

Il semble que ce désaccord soit lié à la valeur très élevée de ΔE (0,546 eV) tirée du paramagnétisme. Il faudrait alors admettre que les porteurs de la bande π ne sont pas responsables de la totalité du paramagnétisme observé*.

En conclusion, le modèle «CT simplifié» permet de rendre compte de la variation thermique expérimentale du paramagnétisme. Les valeurs des paramètres issues de la comparaison des résultats expérimentaux et théoriques relatifs au paramagnétisme sont incompatibles avec la variation thermique expérimentale de l'effet Hall, sauf si l'on «complique» le modèle en introduisant des mobilités μ_t et μ_e variables avec la température. Encore le cas du coke 2000-1 h semble-t-il indiquer qu'une partie du paramagnétisme est due à des porteurs extérieurs à la bande. La connaissance de la résistivité vraie des carbones permettra seule, d'obtenir les valeurs des mobilités, et, par suite, de juger de la validité du modèle, en infirmant ou confirmant ces hypothèses.

IV - MODELE CT ($\gamma_1 \neq 0$)

Ce modèle, étant, à priori, représentatif des seuls carbones du domaine II de la graphitation, nous allons comparer les valeurs expérimentales et théoriques du paramagnétisme des échantillons les plus fortement graphités : 2200-2 h et 2400-5 h.

La susceptibilité paramagnétique théorique par unité de volume à 0°K s'exprime par la relation :

$$\chi_{Po} = \mu^2 \frac{B}{2} \left(\epsilon_o + \frac{\Delta E}{2} + \frac{2\gamma_1}{\pi}\right)$$

*Dans cet ordre d'idées, MARCHAND et DELHAES (15) ont proposé un modèle à «3 types de porteurs».

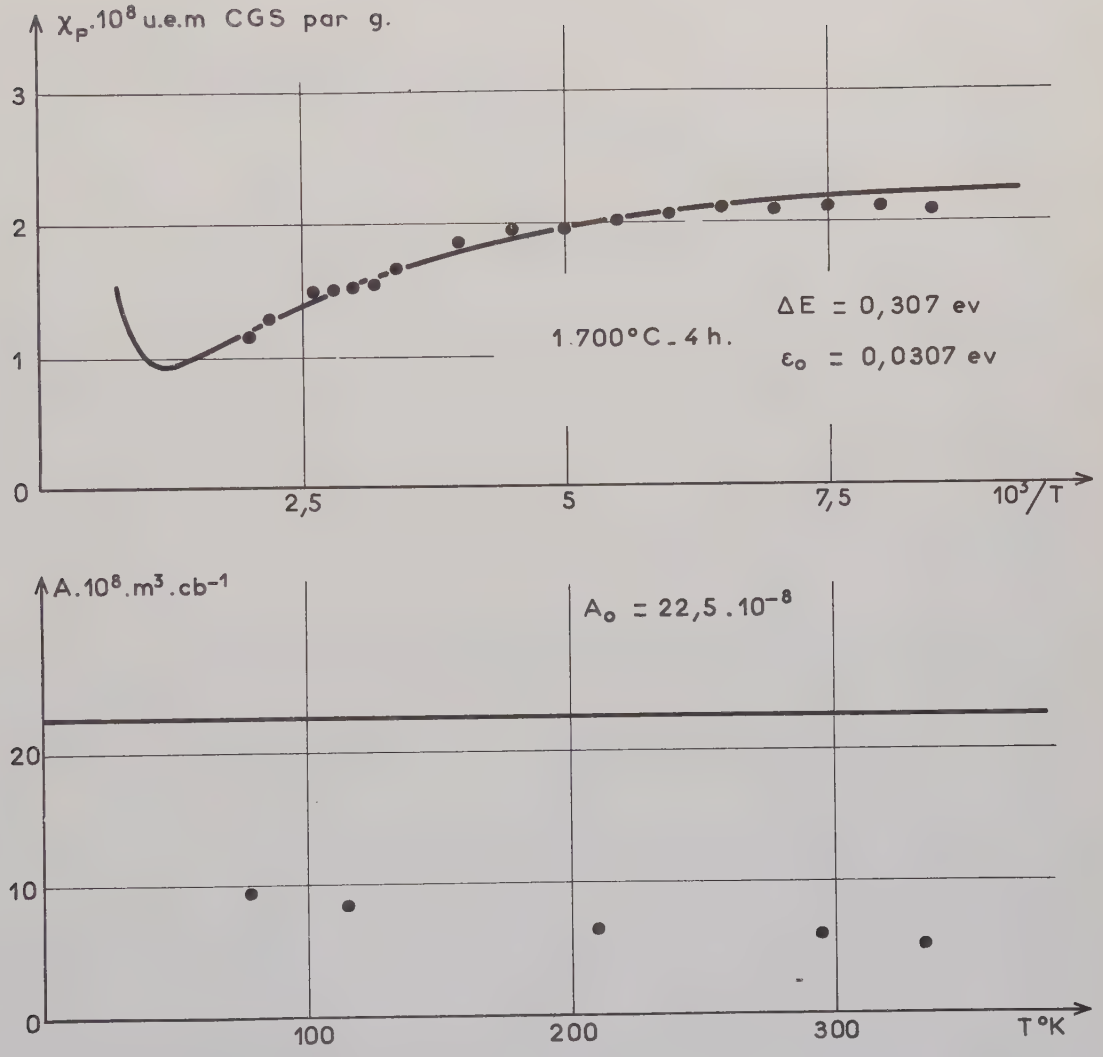

$\chi_p.10^8$ u.e.m CGS par g.
3
2
1
0
2,5
5
7,5
$10^3/T$
1.700°C - 4 h.
ΔE = 0,307 ev
ε_o = 0,0307 ev
$A.10^8.m^3.cb^{-1}$
$A_o = 22,5.10^{-8}$
20
10
0
100
200
300
T°K

Figure-27-

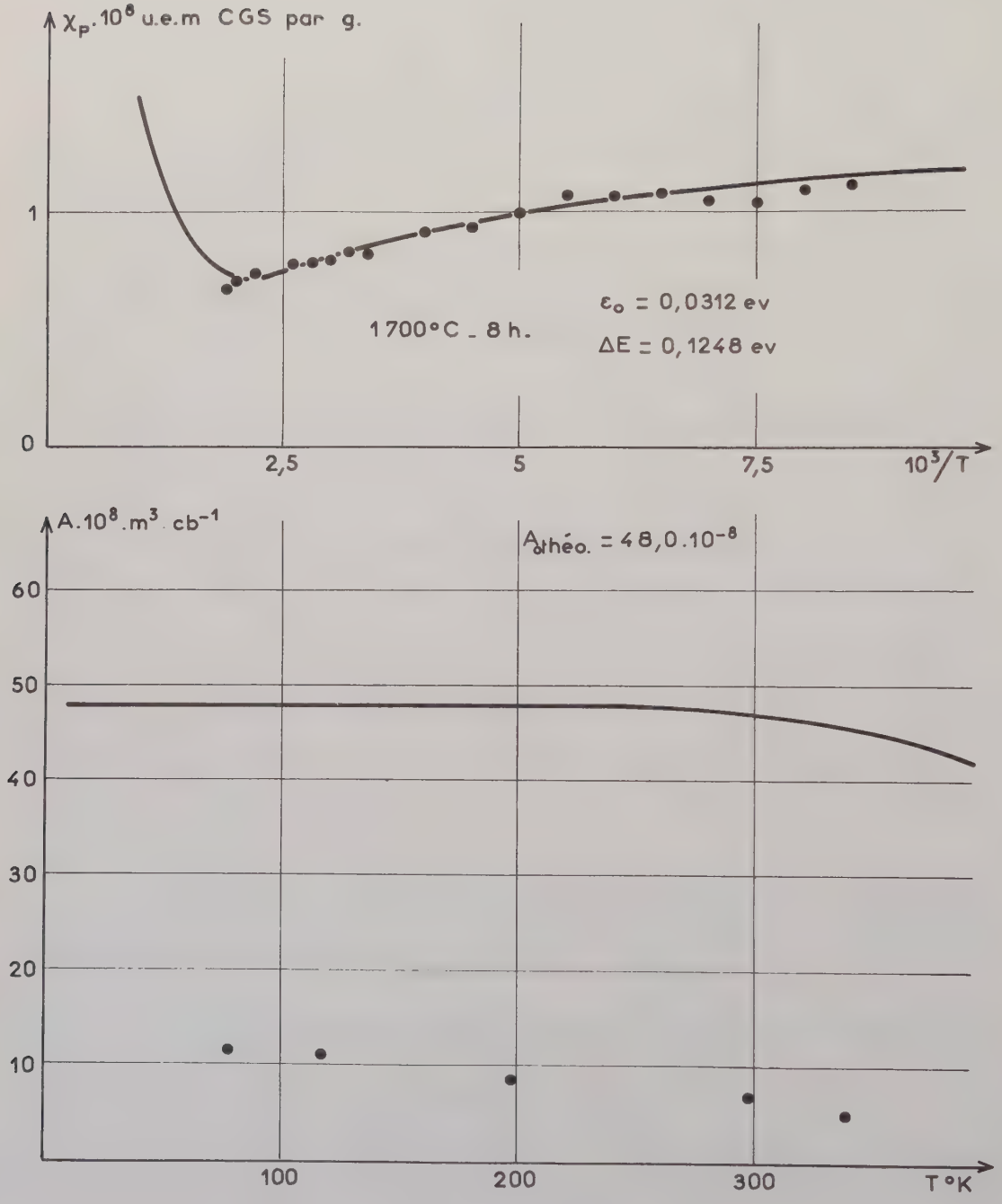

$\chi_p . 10^6$ u.e.m CGS par g.
1
0
2,5
5
7,5
$10^3/T$
1700°C - 8 h.
ε_o = 0,0312 ev
ΔE = 0,1248 ev
A.10^8.m^3.cb^{-1}
$A_{théo.} = 48,0.10^{-8}$
60
50
40
30
20
10
100
200
300
T°K

Figure-28-

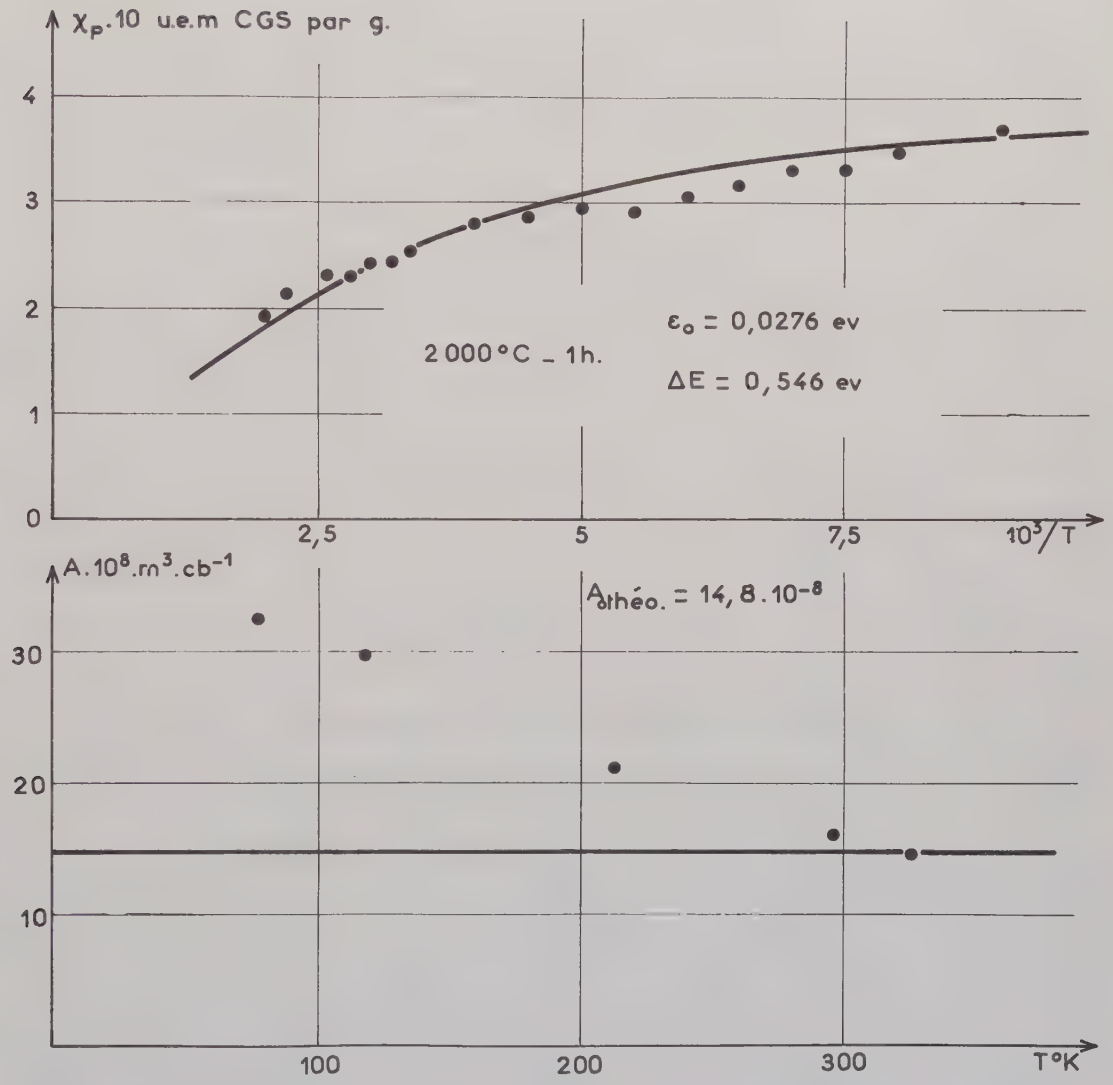

χp.10 u.e.m CGS par g.
4
3
2
1
0
2,5
5
7,5
10³/T
2 000°C – 1h.
εo = 0,0276 ev
ΔE = 0,546 ev
A.10⁸.m³.cb⁻¹
Athéo. = 14,8.10⁻⁸
30
20
10
100
200
300
T°K

Figure.29.

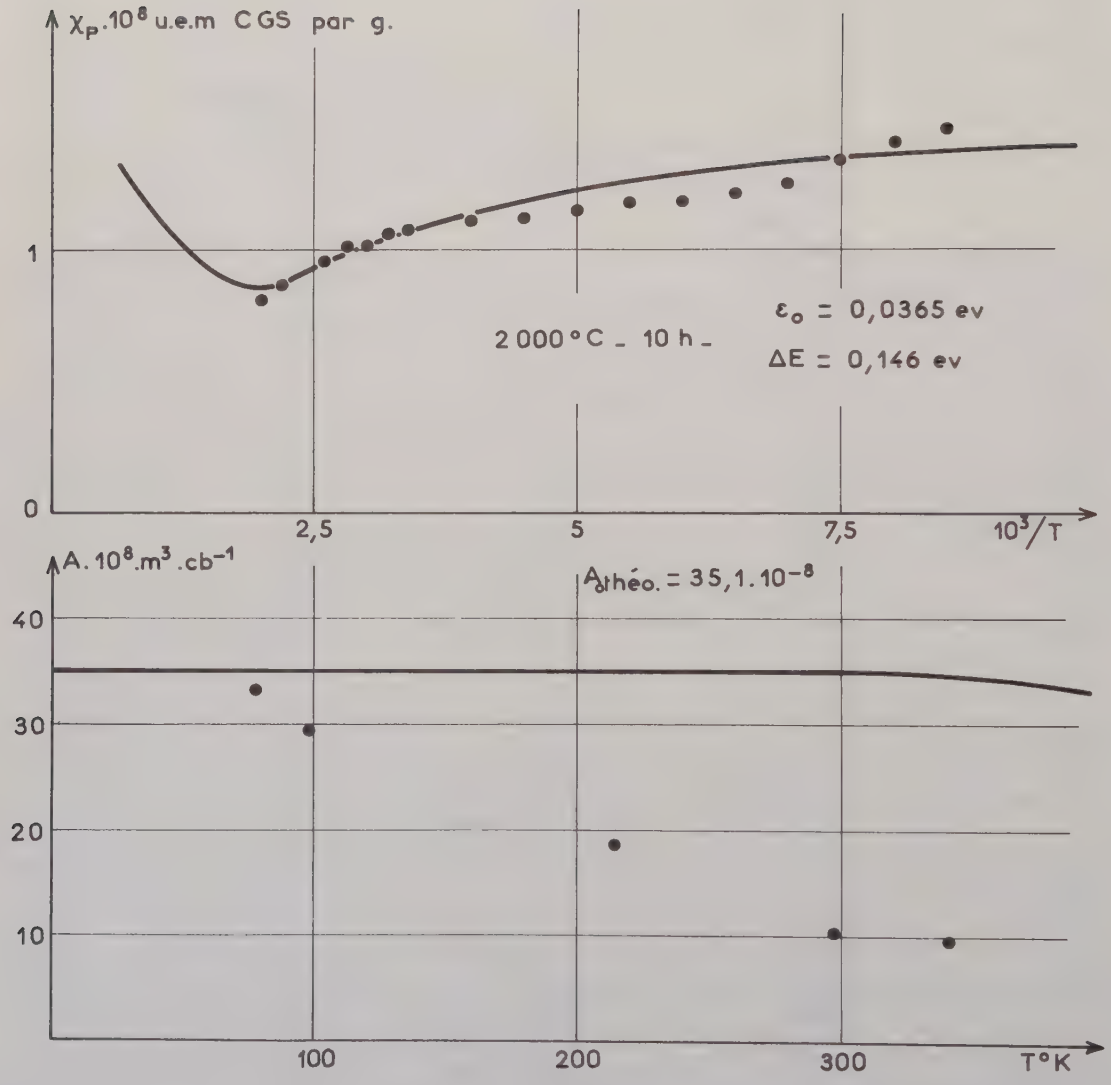

$\chi_p.10^8$ u.e.m CGS par g.
1
0
2,5
5
7,5
$10^3/T$
ε_o = 0,0365 ev
ΔE = 0,146 ev
2 000 °C - 10 h -
A. $10^8.m^3.cb^{-1}$
$A_{théo.} = 35,1.10^{-8}$
40
30
20
10
100
200
300
T°K

Figure.30_

dans le cas où $\frac{2\gamma_1}{\pi}$ est supérieur à ζ_0. Or, la valeur expérimentale de χ_{p_0} est immédiatement accessible avec une bonne précision et la somme $\epsilon_o + \frac{\Delta E}{2} + \frac{2\gamma_1}{\pi}$ est donc déterminée.

L'examen des courbes théoriques $\chi_p/\chi_{p_o} = f(\frac{T_o}{T})$ (Fig. 9 à 11) conduit à la remarque suivante :

Deux courbes théoriques définies par un même rapport $\frac{\Delta E}{2\epsilon_o}$ et deux rapports $\frac{2\gamma_1}{\pi\epsilon_o}$ différents, ont sensiblement la même allure. Pratiquement confondues avec la courbe d'équation : $1 - e^{-T_o/T}$ dans la région des basses températures, elles ne se séparent que dans la région des hautes températures située au-delà du minimum : la croissance de χ_p/χ_{p_o} étant d'autant plus rapide que $\frac{2\gamma_1}{\pi\epsilon_o}$ est plus faible.

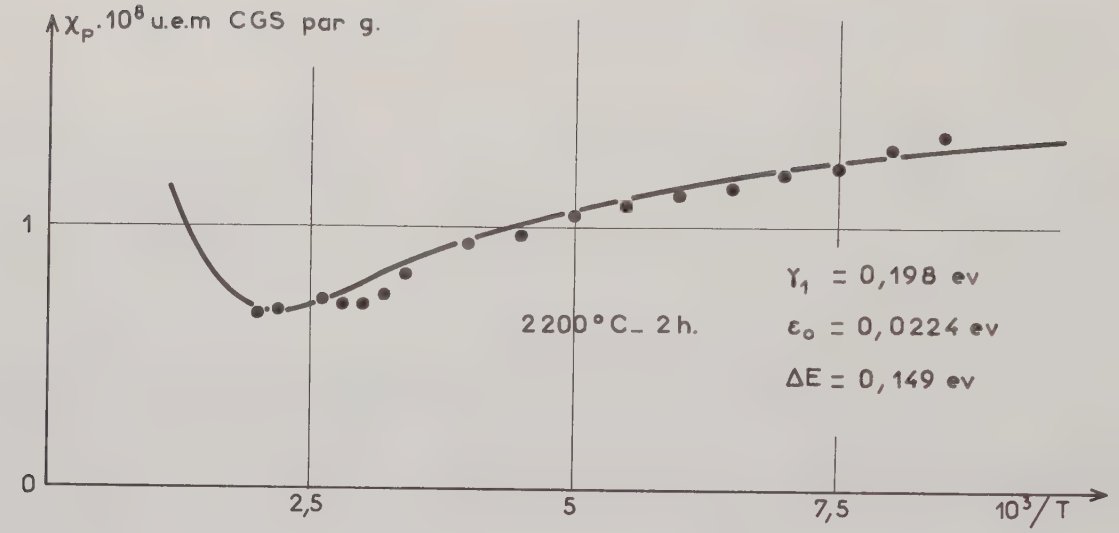
Si l'on observe que le minimum des courbes expérimentales se situe aux environs de 400°K, (Fig. 31 et 32) c'est-à-dire près de la limite supérieure du domaine de température étudié : 80-500°K, il apparaît que la valeur de γ_1 ne pourra pas, en pratique, être déduite de l'allure de la variation thermique.

Si la variation thermique expérimentale comporte un minimum, les valeurs de ϵ_o et ΔE se trouvent fixées et la valeur de γ_1 est déduite de la somme $\epsilon_o + \frac{\Delta E}{2} + \frac{2\gamma_1}{\pi}$ issue de la valeur extrapolée de χ_p.

On obtient ainsi les valeurs suivantes des paramètres :

Echantillon	ϵ_o (eV)	ΔE (eV)	γ_1 (eV)
2200-2 h	0,0224	0,149	0,198
2400-5 h	0,0186	0,093	0,658

Le coefficient Hall calculé à partir de ces paramètres est pratiquement invariant dans la région 80-400°K, si l'on choisit $b = \mu_t/\mu_e$ égal à 1. Il faudrait, pour rendre compte de la variation thermique expérimentale, admettre que le rapport b est inférieur à 1 et décroît avec la température.


$\chi_p . 10^8$ u.e.m CGS par g.
1
0
2,5
5
7,5
$10^3/T$
2200°C_ 2h.
γ_1 = 0,198 ev
ε_o = 0,0224 ev
ΔE = 0,149 ev

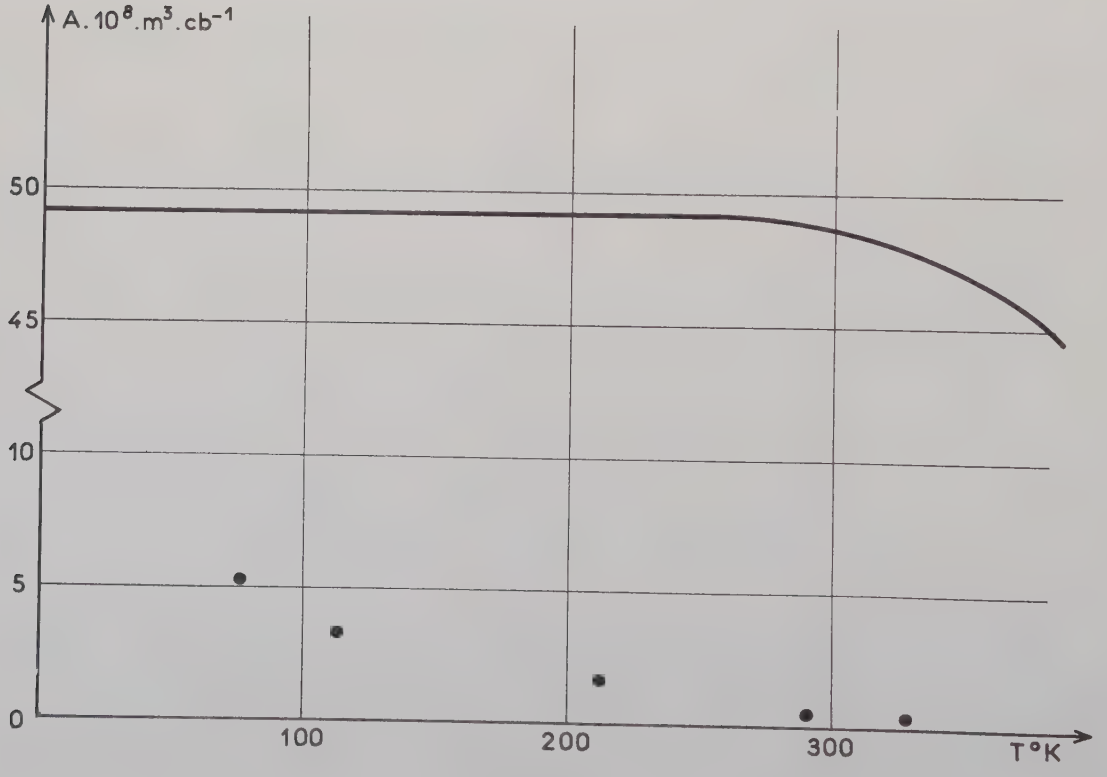

A. $10^8 . m^3 . cb^{-1}$
50
45
10
5
0
100
200
300
T°K

Figure_ 31_

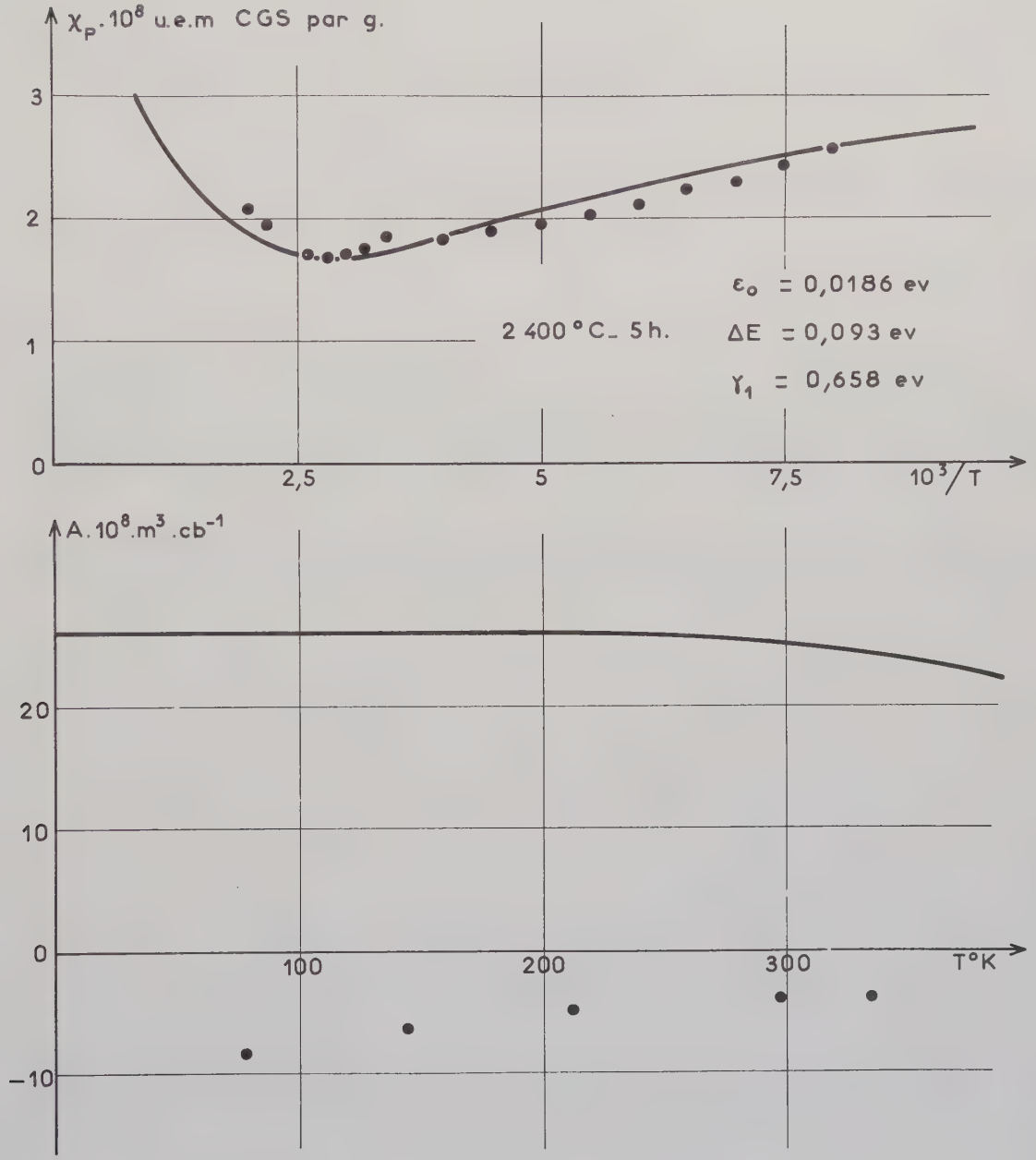

$\chi_P.10^8$ u.e.m CGS par g.
3
2
1
0
2,5
5
7,5
$10^3/T$
2 400 °C_ 5h.
ε_o = 0,0186 ev
ΔE = 0,093 ev
γ_1 = 0,658 ev
$A.10^8.m^3.cb^{-1}$
20
10
0
−10
100
200
300
T°K

Figure_32_

On peut donc conclure que le modèle simple où $\mu_e = \mu_t$ n'est pas satisfaisant, mais en l'absence de données expérimentales ou théoriques relatives aux mobilités, d'une part, d'expression théorique du diamagnétisme, d'autre part, il est impossible de décider de la validité d'un modèle du même type où les mobilités des trous et des électrons seraient différentes et dépendraient de la température.

Nous sommes donc amenés, en pratique, en ce qui concerne le modèle CT à des conclusions analogues, que γ_1 soit nul ou différent de zéro.

V - MODELE G.T.D.

L'expression théorique approchée du diamagnétisme proposée par MARCHAND (4), valable pour les faibles valeurs de γ_1 et ϵ_0, ne s'applique qu'aux pyrocarbones caractérisés par un diamètre apparent des cristallites « La » élevé et un degré de graphitation faible, tel que le pyrocarbone déposé à 2100° étudié par E. POQUET (5) et S. GROMB (14).

Les valeurs de γ_0, γ_1 et ϵ_0 permettant de rendre compte de la variation thermique expérimentale du diamagnétisme sont réunies dans le tableau ci-dessous*.

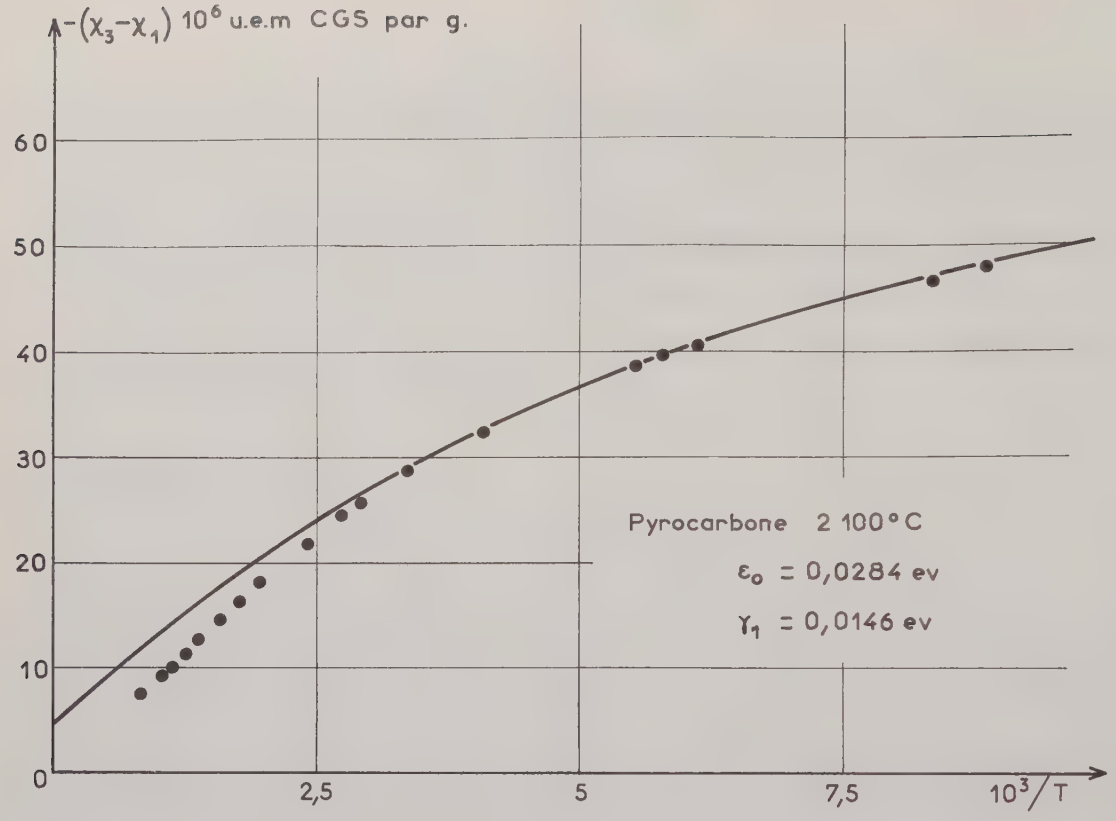
Echantillon	γ_0 (eV)	γ_1 (eV)	ϵ_0 (eV)
Pyrocarbone 2100	2,83	0,0146	0,0284
Pyrocarbone 2700	2,53	0,0270	0,0284

Les courbes théoriques relatives à l'effet Hall sont obtenues en faisant l'hypothèse de mobilités μ_t et μ_e égales pour les trous et les électrons.

* La figure 29 relative au pyrocarbone déposé à 2100° et n'ayant pas subi de retraitement thermique ultérieur, fait apparaître, vers les hautes températures, un écart entre les valeurs mesurées et calculées du diamagnétisme. E. POQUET a montré que ce désaccord peut être attribué à la dilatation thermique du réseau (5).

On observera (Fig. 33 et 34) que la variation thermique expérimentale du coefficient Hall ne peut être réconciliée avec la théorie, qu'en admettant que le rapport : $b = \frac{\mu_t}{\mu_e}$ est inférieur à 1 et augmente en fonction de la température.

Enfin, en l'absence de résultats expérimentaux relatifs au paramagnétisme, il est impossible de vérifier la validité de ce modèle.


$-(\chi_3-\chi_1)\ 10^6$ u.e.m CGS par g.
60
50
40
30
20
10
0
2,5
5
7,5
$10^3/T$
Pyrocarbone 2 100°C
ε_o = 0,0284 ev
γ_1 = 0,0146 ev

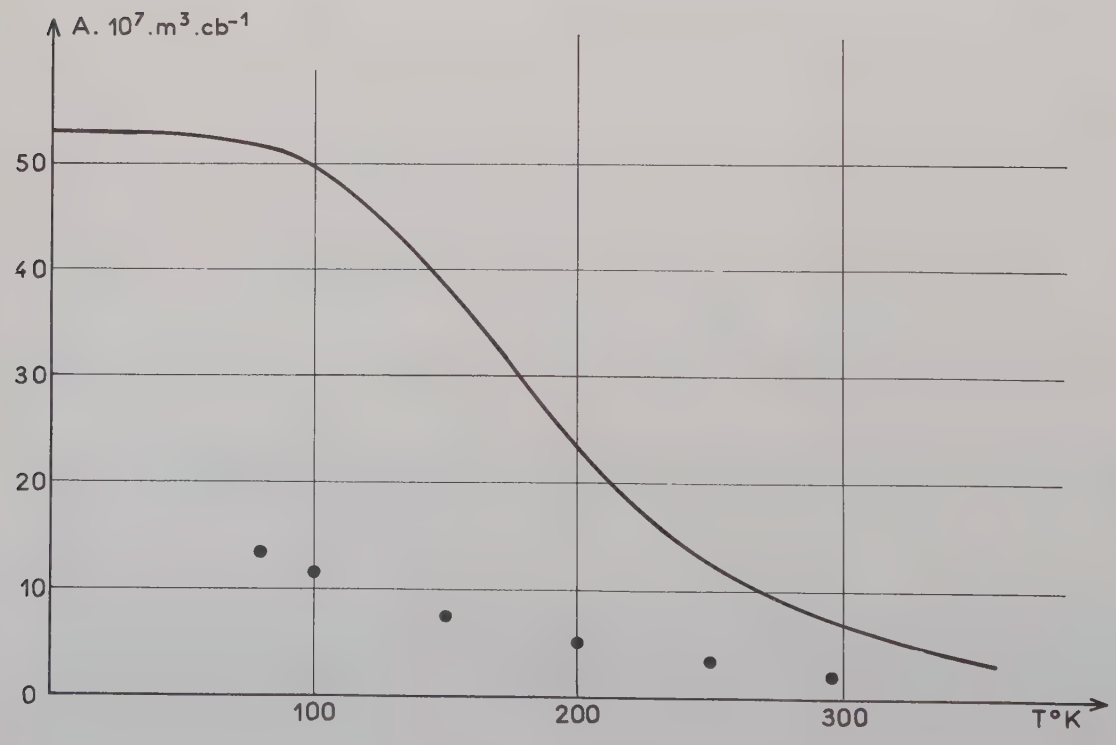

A. $10^7.m^3.cb^{-1}$
50
40
30
20
10
0
100
200
300
T°K

Figure-33-

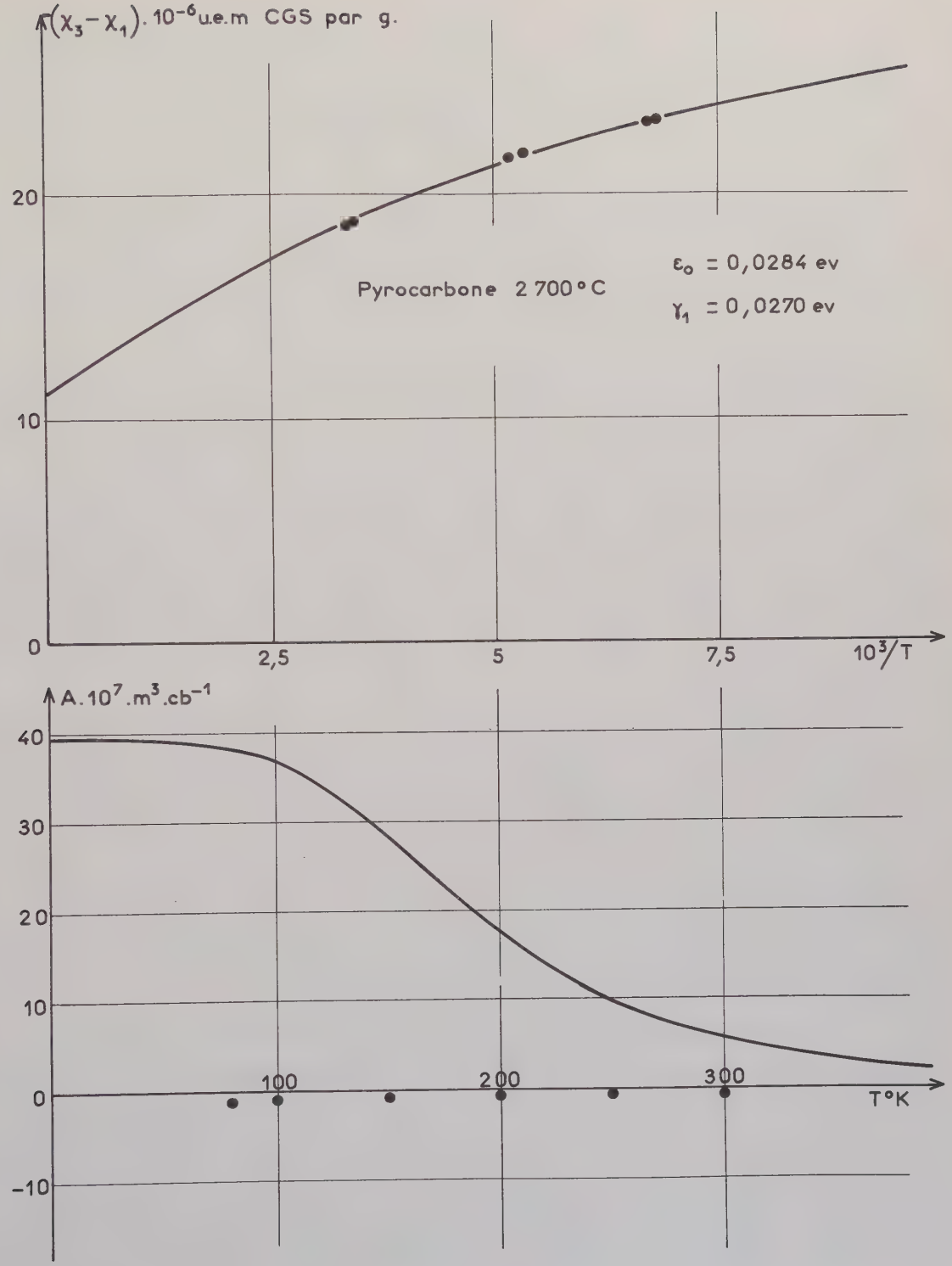

$(\chi_3 - \chi_1) . 10^{-6}$ u.e.m CGS par g.
20
10
0
Pyrocarbone 2 700 °C
ε_o = 0,0284 ev
γ_1 = 0,0270 ev
2,5
5
7,5
$10^3/T$
A. 10^7 . m^3 . cb^{-1}
40
30
20
10
0
-10
100
200
300
T°K

Figure - 34 -

CONCLUSION

De la comparaison des résultats expérimentaux et théoriques relatifs aux trois propriétés : Diamagnétisme, Paramagnétisme et Effet Hall, il ressort donc que :

- Le modèle du « gaz bidimensionnel », dont l'équation théorique du diamagnétisme permet de représenter remarquablement bien les variations thermiques expérimentales des carbones quel que soit leur degré de graphitation, ne rend pas compte de manière aussi satisfaisante du paramagnétisme, et encore moins de l'effet Hall. Le désaccord entre diamagnétisme et paramagnétisme, mis en évidence par ZANCHETTA (8) et nous-mêmes (1ère partie - Ch. III), est particulièrement net dans le domaine de H.T.T. > 2000°C ; la quasi-invariance des valeurs de ϵ_0 et m^*_t, issues du diamagnétisme, traduit alors l'insuffisance du modèle : la structure electronique de ces carbones de H.T.T. > 2000° est vraisemblablement assez voisine de celle du graphite et doit donc être représentée par un modèle plus complexe, du type de celui de SLONCZEWSKI et WEISS.

- L'exploitation du modèle S.T.B. conduit à la même conclusion que celle du modèle précédent. Il faut toutefois remarquer que l'équation théorique du diamagnétisme ne permet de représenter les variations thermiques expérimentales, que si l'on attribue à ΔE des valeurs élevées. De telles valeurs de ΔE sont incompatibles avec la variation thermique du coefficient Hall. On remarquera, alors, que l'interprétation théorique des propriétés galvanomagnétiques des pyrocarbones dûe à KLEIN (9), se heurte à la même difficulté. KLEIN adopte $\Delta E = 0$, ce qui conduit à un diamagnétisme théorique indépendant de la température, donc incompatible avec la variation thermique expérimentale.

- Le modèle « C.T. simplifié », à partir duquel il est possible de rendre compte du paramagnétisme des carbones de H.T.T. $\leqslant$ 2000°, conduit à des valeurs de ΔE généralement excessives, qui ne permettent pas d'interpréter la variation thermique du coefficient Hall. Selon MARCHAND et DELHAES (15), ce désaccord serait dû à l'existence d'électrons extérieurs à la bande π dont les niveaux constitueraient une « bande d'impureté ». La contribution de ces porteurs à la susceptibilité paramagnétique serait du même ordre que la contribution des porteurs de la bande π, ce qui expliquerait les grandes valeurs de ΔE,

d'une part, et le signe de l'effet Hall, négatif pour les carbones de faible H.T.T. et de courte durée - FORCHIONI (16). On remarquera également que cette hypothèse permettrait, de même, de comprendre le désaccord existant entre paramagnétisme et diamagnétisme dans le cas du modèle du «gaz bidimensionnel».

- Pour les modèles «C.T.» et «G.T.D.», l'absence de données théoriques et expérimentales relatives aux mobilités des porteurs ne permet pas de juger de la validité de ces modèles. Tout au plus, peut-on dire que le rapport des mobilités $b = \frac{\mu_t}{\mu_e}$ doit être inférieur à l'unité et fonction croissante de la température.

Aucun des modèles proposés ne permet donc d'interpréter simultanément deux propriétés, et, par suite, ne peut être considéré comme une représentation approximative valable de la structure électronique des carbones.

Il n'est d'ailleurs pas surprenant de constater qu'un modèle unique est insuffisant. En effet, si, selon BARRIOL (17), il semble possible d'utiliser un modèle de bandes pour des systèmes aussi imparfaits que les carbones, il est certainement moins légitime de représenter, par un modèle unique, la structure électronique d'un solide qui contient des domaines dont le degré d'organisation est différent.

Seul, le choix d'un modèle composite (tel, par exemple, celui proposé par MARCHAND et DELHAES (15), qui consiste à superposer au modèle «C.T.» une bande d'impureté») permettra, peut-être, de rendre compte des propriétés électroniques des carbones, tout au moins des propriétés additives, comme le magnétisme.

BIBLIOGRAPHIE

1 - S. MROZOWSKI - Phys. Rev. 77 838 (1950) 85 609 et 86 1056 (1952)
H. T. PINNICK - Proc. first. Conf. Buffalo 3 (1953)

2 - J. C. SLONCZEWSKI et P. R. WEISS - Phys. Rev. 109 272 (1957)

3 - J. W. Mc CLURE - Phys. Rev. 119 606 (1960)

4 - A. MARCHAND - Carbon 1 75 (1963)

5 - E. POQUET - Thèse Bordeaux (1963)

6 - A. MARCHAND - C. R. 256 3070 (1963)

7 - P. DELHAES - Thèse Bordeaux (1965)

8 - J-V. ZANCHETTA - Thèse Bordeaux (1965)

9 - C. A. KLEIN - J. Appl. Phys. 33 3338 (1962)

10 - A. PACAULT et A. MARCHAND - C. R. 241 489 (1955)
A. MARCHAND - Annales de chimie 2 469 (1957)

11 - A. PACAULT et coll. J. Chim. Phys. 57 892 (1960)

12 - E. C. STONER - Proc. Roy. Soc. London A 152 672 (1935)

13 - L. LANDAU - Zeit. für Phys. 64 672 (1930)

14 - S. GROMB - J. Chim. Phys. 61 864 (1964)

15 - A. MARCHAND, P. DELHAES - Journal de Physique (sous presse)

16 - A. FORCHIONI, F. BOISARD, P. DELHAES - J. Chim. Phys. 61 1289 (1964)

17 - J. BARRIOL - Les Carbones - Tome I Ch. VI (Ed. Masson 1965)

18 - A. PACAULT - Eléments de Thermodynamique statistique. Ch. XII p. 200 (Ed. Masson 1963)

19 - H. GASPAROUX, A. PACAULT et E. POQUET - Carbon vol. 3 65 (1965)

APPENDICE I

On sait que (13) le nombre de niveaux d'énergie dg, compris dans une bande d'énergie dE, dans le cas d'un gaz bidimensionnel de porteurs de charge, est donné par :

$$dg = \frac{2\pi m S}{h^2} dE$$

S étant la surface du gaz

L'expression de l'énergie est de la forme

$$E = \frac{P^2}{2m} = \frac{h^2}{8\pi^2 m} k^2$$

par suite,

$$dE = \frac{h^2}{4\pi^2 m} k dk$$

en explicitant dE, dans l'expression de dg, il vient,

$$dg = S \frac{k}{2\pi} dk$$

La densité de niveaux d'énergie n (E) par unité de surface, définie par :

$$n(E) = \frac{1}{S} \frac{dg}{dE}$$

s'exprime alors :

$$n(E) = \frac{k}{2\pi} \frac{dk}{dE} \qquad (1)$$

Pour les modèles dérivés de celui de SLONCZEWSKI et WEISS, nous avons vu que les variations de l'énergie étaient régies par les deux équations .

$$(E - E_1)(E - E_3) = \frac{3}{4} a_o^2 \gamma_o^2 K^2 \qquad (2)$$

$$(E - E_2)(E - E_3) = \frac{3}{4} a_o^2 \gamma_o^2 K^2 \qquad (3)$$

Différencions l'équation (2), il vient :

$$(2E - E_1 - E_3) dE = \frac{3}{2} a_o^2 \gamma_o^2 K dK$$

En appliquant la relation (1) au gaz défini par l'équation (2), il vient :

$$n(E) = \frac{|2E - E_1 - E_3|}{3\pi a_o^2 \gamma_o^2}$$

La densité de niveau relative aux sous-bandes E'_1 et E'_{31} sera donc :

$$N(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{C_o}}^{\frac{\pi}{C_o}} n(E) . dk_z$$

ou, en tenant compte de la relation : $\varphi = \frac{C_o . k_z}{2}$

$$N(E) = \frac{1}{\pi C_o} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} n(E) . d\varphi$$

Soit, en explicitant n(E) :

$$N(E) = \frac{1}{3\pi^2 a_o^2 \gamma_o^2 C_o} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} |2E - E_1 - E_3| \, d\varphi$$

De la même manière, pour les deux demi-bandes E'_2 et E'_{32} :

$$N(E) = \frac{1}{3\pi^2 a_o^2 \gamma_o^2 C_o} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} |2E - E_2 - E_3| \, d\varphi$$

Il faut remarquer que, pour une valeur donnée de E, la bande E'_1 (ou E'_2) ne contribue à N(E) que pour certaines valeurs de φ. On déterminera la contribution de chaque bande à l'aide de la figure 5 (p. 76).

On définit alors les angles φ_1 et φ_2 tels que :

$$\cos \varphi_1 = \frac{E}{2\gamma_2} \text{ si } E>0 \text{ et } \cos \varphi_2 = -\frac{E}{2\gamma_1} \text{ si } E<0$$

- Si $E > 2\gamma_1$, les bandes E'_1 et E'_{32} contribuent totalement à N(E) :

$$N(E) = A\left[\int_0^{\frac{\pi}{2}} |2E - E_1 - E_3| \, d\varphi + \int_0^{\frac{\pi}{2}} |2E - E_2 - E_3| \, d\varphi\right]$$

en posant : $A = \frac{2}{3\pi^2 a_o^2 \gamma_o^2 C_o} \times 2 \times 2$

(on tient compte de la dégénérescence de spin et du double point de contact des bandes).

- Si $0 < E < 2\gamma_1$, la bande E'_{32} contribue totalement pour la bande E'_1, il faut que E_1 soit inférieur à E, soit $\cos \varphi < \cos \varphi_1$:

$$N(E) = A\left[\int_{\varphi_1}^{\frac{\pi}{2}} |2E - E_1 - E_3| d\varphi + \int_0^{\frac{\pi}{2}} |2E - E_2 - E_3| d\varphi\right]$$

- Si $0 > E \geq -2\gamma_1$, la bande E'_{31} contribue intégralement ; pour la bande E'_2, il faut que $E'_2 < E$, soit $\cos\varphi < \varphi_2$.

$$N(E) = A\left[\int_{\varphi_2}^{\frac{\pi}{2}} |2E - E_2 - E_3|\, d\varphi + \int_0^{\frac{\pi}{2}} |2E - E_1 - E_3|\, d\varphi\right]$$

Si l'on explicite les valeurs de E_1, E_2 et E_3, par exemple, dans le cas du modèle G.T.D.,

$$E_1 = -E_2 = 2\gamma_1 \cos\varphi$$
$$E_3 = 0$$

il vient :

$|E| > 2\gamma_1$ $\qquad N(E) = 2\pi A|E|$

$0 < E < 2\gamma_1$ $\qquad N(E) = 2\pi A\left[E\left(1 - \frac{\varphi_1}{\pi}\right) + \frac{\gamma_1}{\pi}\sin\varphi_1\right]$

$0 > E > -2\gamma_1$ $\qquad N(E) = 2\pi A\left[E\left(1 - \frac{\varphi_2}{\pi}\right) - \frac{\gamma_1}{\pi}\sin\varphi_2\right]$

APPENDICE II

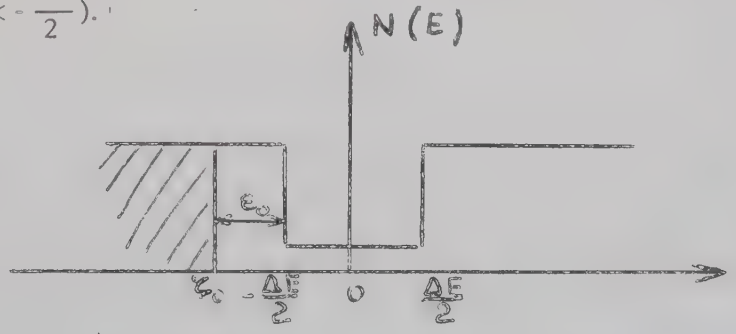
INTERPRETATION THEORIQUE DU DIAMAGNETISME DES PYROCARBONES BORES

Nous avons vu que la variation thermique expérimentale du diamagnétisme des carbones prégraphitiques était généralement bien représentée par l'équation $\Delta\chi_D / \Delta\chi_{D_o} = 1 \cdot e^{-T_e/T}$ issue du modèle du « gaz bidimensionnel ».

L'étude de l'anisotropie diamagnétique des pyrocarbones borés (19) a permis de mettre en évidence une allure très différente de la variation thermique du diamagnétisme de ces corps.

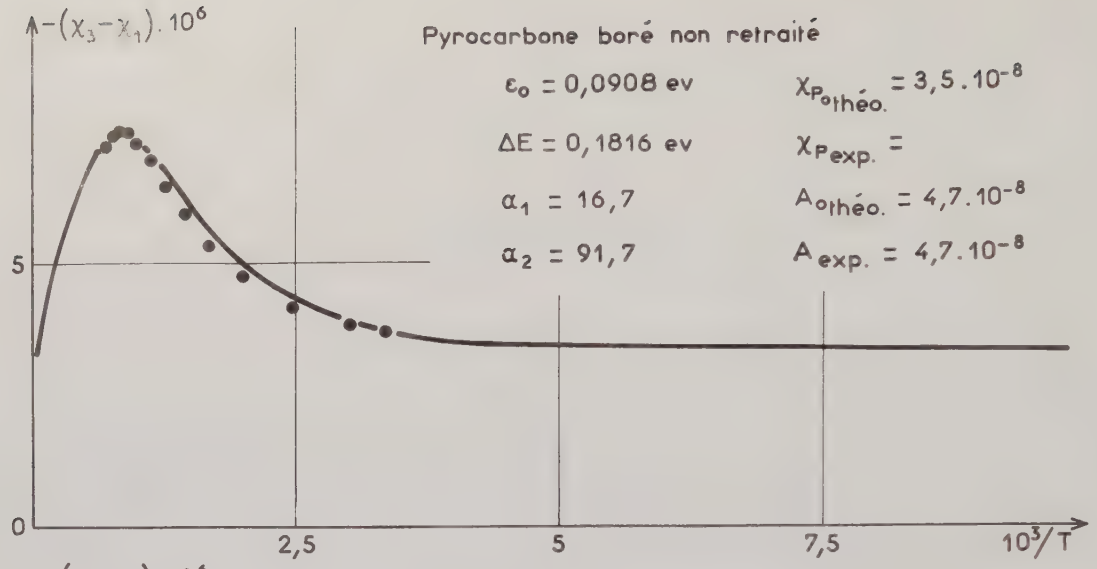
L'existence d'un maximum très aigu de la courbe : $(\chi_3 - \chi_1) = f(\frac{1}{T})$, suggérant l'intervention à haute température de porteurs de très faible masse effective, nous avons essayé de rendre compte des résultats expérimentaux au moyen d'un modèle du type S. T. B.

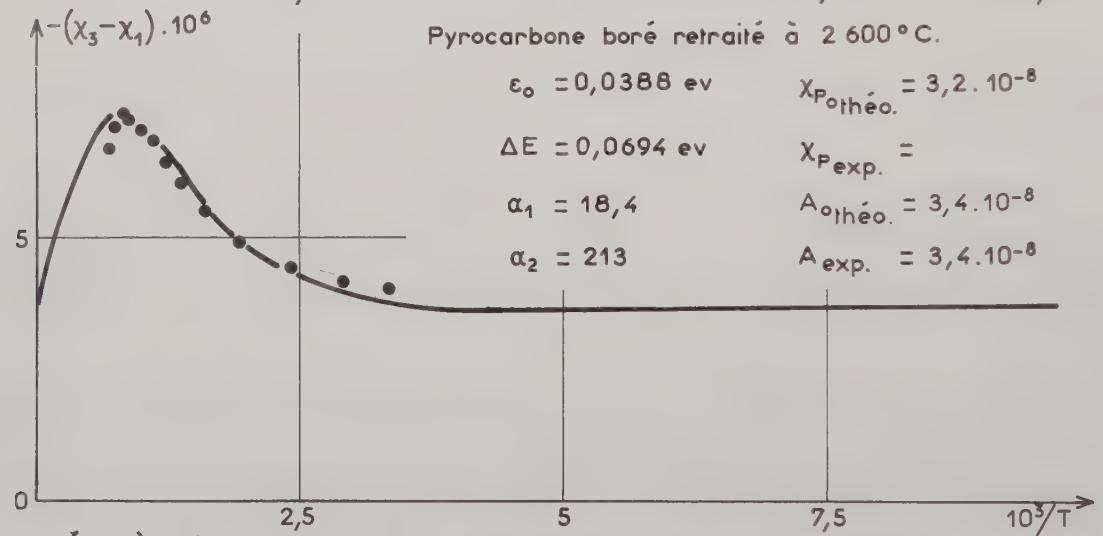
Ce modèle est constitué de 2 bandes : bande de valence et bande de conduction, séparées par un intervalle ΔE. Dans cet intervalle est placée une bande dont la densité de niveaux est beaucoup plus faible. Le niveau de Fermi étant situé dans la bande de valence, $(\zeta_o < -\frac{\Delta E}{2})$.

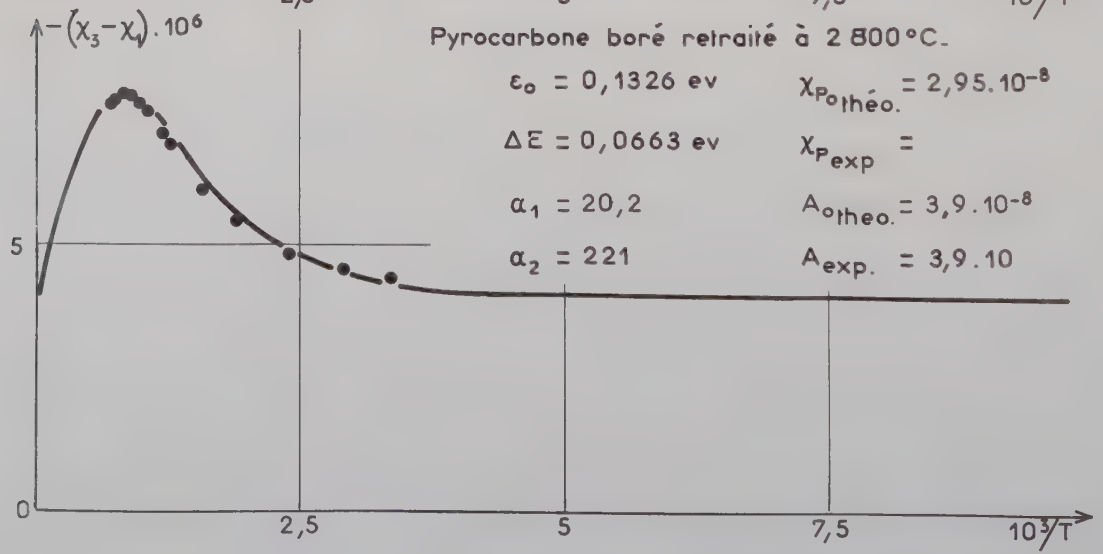


Du fait de la faible densité de niveaux de la bande intermédiaire, le déplacement du niveau de Fermi pourra être calculé à l'aide de l'équation $\zeta = f(T)$ relative au modèle S. T. B. simple.

Ce modèle fait donc intervenir quatre paramètres : ΔE, ϵ_o, m^*_i (masse effective des électrons et des trous des bandes de forte densité) et m^*_2 (masse effective des


$-(\chi_3-\chi_1).10^6$
Pyrocarbone boré non retraité
ε_o = 0,0908 ev
ΔE = 0,1816 ev
α_1 = 16,7
α_2 = 91,7
$\chi_{P_o théo.}$ = 3,5.10^{-8}
$\chi_{P exp.}$ =
$A_{o théo.}$ = 4,7.10^{-8}
$A_{exp.}$ = 4,7.10^{-8}
5
0
2,5
5
7,5
$10^3/T$


$-(\chi_3-\chi_1).10^6$
Pyrocarbone boré retraité à 2 600 °C.
ε_o = 0,0388 ev
ΔE = 0,0694 ev
α_1 = 18,4
α_2 = 213
$\chi_{P_o théo.}$ = 3,2.10^{-8}
$\chi_{P exp.}$ =
$A_{o théo.}$ = 3,4.10^{-8}
$A_{exp.}$ = 3,4.10^{-8}
5
0
2,5
5
7,5
$10^3/T$


$-(\chi_3-\chi_1).10^6$
Pyrocarbone boré retraité à 2 800 °C.
ε_o = 0,1326 ev
ΔE = 0,0663 ev
α_1 = 20,2
α_2 = 221
$\chi_{P_o théo.}$ = 2,95.10^{-8}
$\chi_{P exp}$ =
$A_{o théo.}$ = 3,9.10^{-8}
$A_{exp.}$ = 3,9.10
5
0
2,5
5
7,5
$10^3/T$

électrons et trous de la bande intermédiaire).

Un choix convenable de ces paramètres (fig. p. 152) permet de représenter de façon satisfaisante la variation thermique expérimentale du diamagnétisme des pyrocarbones borés (voir figure).

On observera également que ces valeurs conduisent à une susceptibilité paramagnétique et un coefficient Hall théoriques, pratiquement indépendants de la température, dans le domaine étudié : 500° - 80°K, et dont les valeurs sont très voisines des valeurs mesurées.

CONCLUSION

L'étude magnétique de la graphitation d'un coke de brai dans le domaine de température 1200-2650°nous a permis de vérifier que la susceptibilité moyenne de ce coke évolue de façon analogue à la susceptibilité des autres carbones graphitables. Nous avons pu mettre en évidence, dans l'évolution du diamagnétisme, l'existence de deux domaines distincts correspondant aux deux phases successives de la graphitation : croissance des structures bimensionnelles puis organisation tripériodique.

L'étude de la variation thermique de la susceptibilité moyenne et son interprétation théorique à l'aide de la théorie du « gaz bidimensionnel » nous a permis de vérifier que le modèle valable pour les noirs de carbone permet également de rendre compte du diamagnétisme des cokes et semble devoir s'appliquer parfaitement à tous les carbones prégraphitiques.

Nous avons montré que le comportement magnétique des carbones d'anthracène « basse température » est qualitativement analogue à celles des carbones déjà étudiés dans ce domaine de température de traitement.

L'étude de la variation thermique de la susceptibilité moyenne nous a permis de confirmer la nature de la contribution paramagnétique qui se manifeste aux environs de 700°. De plus, nous avons pu déterminer séparément les deux contributions diamagnétique et paramagnétique de la susceptibilité moyenne et montrer que l'évolution du seul paramagnétisme ne permettrait pas d'expliquer l'allure de la courbe $\chi = f$ (H.T.T.) dûe en partie à la variation de la composante diamagnétique.

Enfin, à partir des modèles théoriques simples considérés comme des représentations approximatives valables de la structure électronique des carbones, nous avons effectué le calcul théorique de quelques propriétés électroniques ayant fait l'objet d'études expérimentales sérieuses.

La comparaison des résultats expérimentaux et théoriques nous a permis de vérifier qu'aucun des modèles proposés ne permet d'interpréter simultanément deux des

propriétés considérées et, par suite, ne peut être considéré comme valable. Ce résultat confirme la nature particulière des carbones prégraphitiques. Il parait, en effet, peu probable que la structure électronique de ces substances, imparfaitement cristallisées et contenant des domaines de degré d'organisation différents, puisse être représentée par un modèle du type des modèles proposés.

DEUXIEME THESE

CRITIQUE DE L'OUVRAGE DE GEORGES MATISSE

« A LA SOURCE DES PHENOMENES VITAUX

VERS UNE BIO-THERMODYNAMIQUE »

Vu et approuvé
Bordeaux, le 19
Le Doyen de la Faculté des Sciences
R. CALAS

Vu et permis d'imprimer
Bordeaux, le 19
Le Recteur de l'Académie de Bordeaux
J. BABIN